

Einfluß hohen Drucks auf Hyperfeinwechselwirkung
und Ligandenfeld des Eisen(II)-Ions in $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

(Tiefemperatur-Mössbaueruntersuchungen an Einkristallen)

von
Helmut Vogel
aus
Rothenburg o.d. Tbr.

1979 № 3 27



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546211_0025

Einfluß hohen Drucks auf Hyperfeinwechselwirkung und Ligandenfeld des Eisen(II)-Ions in $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

(Tieftemperatur-Mössbaueruntersuchungen an Einkristallen)

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades



vorgelegt

von

Helmut Vogel

aus

Rothenburg o.d. Tbr.

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen
Fachbereichen der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung:

18. Juli 1979

Vorsitzender der

Promotionskommission:

Professor Dr. H.H.F. Wegener

Erstberichterstatter:

Professor Dr. H.H.F. Wegener

Zweitberichterstatter:

Professor Dr. G. Ritter

Zusammenfassung

An orientierten Einkristallen von $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wurden Mössbauer-messungen bei 4,2K in äußeren Magnetfeldern $H^{\text{ext}} = 35$ bzw. 40 kOe ausgeführt unter Anlegen quasihydrostatischen Drucks $p \approx 7\text{kbar}$. Zur erstmaligen Realisierung dieser experimentellen Bedingungen wurde eine extrem klein dimensionierte Druckzelle entwickelt.

Bei $p=0$ wurden an der Substanz weitere Einkristallrichtungen bei 4,2K in longitudinalen und transversalen Magnetfeldern bis 50 kOe vermessen. In 7kbar wird eine von der Richtung von H^{ext} abhängige Änderung des Magnetfeldbetrags H^{eff} am ^{57}Fe -Kernort um +2% bis -10% beobachtet.

Für die Auswertung der Spektren hat die Polarisationsabhängigkeit des Resonanzabsorptions-Wirkungsquerschnitts eine erhebliche Bedeutung. Die speziell für $H^{\text{ext}} \parallel c'$ drastischen Effekte werden demonstriert. Auf der Basis von Intensitätsmatrix- und Blume-Kistner-Formalismus gelingt ein konsistenter Fit sämtlicher (ca. 50) Einkristallspektren. Der EFG-Tensor ist in guter Näherung magnetfeldunabhängig.

Wegen der niedrigen Punktsymmetrie des Fe^{2+} in $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wurde zur ligandenfeldtheoretischen Beschreibung des Fe^{2+} die Spinhamiltonian (SpH)-Näherung angewandt. In einem least-squares'-Fit wurde ein SpH-Datensatz bestimmt, der die Hyperfeinfelder H^{eff} aller Einkristallmessungen bei $p=0$ auf durchschnittlich besser als 5% und 10° reproduziert. Die Druckmessungen sind mit unveränderten Werten für λ , α^2 , $\langle r^{-3} \rangle_{3d}$ und h^c erklärbar. Das Verhalten der Hyperfein- und SpH-Parameter läßt auf ein unter Druck höhersymmetrisches Ligandenfeld am Fe^{2+} schließen. Die Austauschwechselwirkung ist in 7kbar um etwa 10% reduziert.

Es wird gezeigt, daß Druckmessungen zusätzliche Information enthalten können über druckunabhängige SpH-Parameter.

Die Bestimmung des SpH aus Einkristall-Mössbauerspektren in einer zweistufigen Fitprozedur, mit den Hyperfeinparametern H^{eff} und EFG als Nahtstelle, wird als generelles Verfahren vorgeschlagen.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Zusammenfassung	1
1. Einleitung: Motivation für Druckexperimente an $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3
2. Experiment	6
2.1 Die Tieftemperatur-Druckzelle	6
2.2 Einkristallmessungen bei 4.2 K in äußeren Magnetfeldern	9
2.3 Meßzeitoptimierung, Problem der Quellenpolarisation	11
2.4 Resultate	13
2.4.1 qualitativ: Spektren	13
2.4.2 Hyperfeinparameter: EFG und Magnetfeld am Kernort	19
3. Polarisierungseffekte in Einkristall-Mössbauerspektren	24
3.1 Thematik und bisherige Arbeiten	24
3.2 Anschauungsbeispiel: $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bei $\underline{H}^{\text{ext}} \parallel \underline{c}'$	26
3.3 Auswirkung auf die Bestimmung von Kernortparametern	29
4. Der elektronische Grundzustand des Fe^{2+} in $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	32
4.1 Der Spinhamiltonian als ligandenfeldtheoretische Näherung	33
4.2 Bestimmung des Spinhamiltonian für $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	35
4.3 Verhalten bei Anlegen äußeren Drucks	42
5. Schlußbemerkung und Vorschlag eines Auswerteverfahrens	47
Anhang A: Schema der Fitprozedur zur Bestimmung von Hyperfeinparametern aus Einkristall-Mössbauerspektren	50
Anhang B: Schema der Fitprozedur zur Bestimmung des Spin-Hamiltonian aus Hyperfeinfeldwerten	53
Anhang C: Beweis der "Zusatzinformation" aus Druckmessungen	55
Literaturverzeichnis	58

1. Einleitung: Motivation für Druckexperimente an $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Die vorliegende Arbeit ist eingebettet in ein Forschungsprogramm zur Untersuchung des elektronischen Grundzustands, damit des Ligandenfeldes und der lokalen Symmetrie des Eisen(II)-Ions Fe^{2+} in sechsfach (hexa-)koordinierten Komplexverbindungen. Untersuchungsmethoden sind Messungen der elektrischen Quadrupol- und der magnetischen Hyperfeinwechselwirkung mit Hilfe des Mössbauereffekts an ^{57}Fe . Die Eignung des Eisens $^{57}\text{Fe}^{2+}$ beruht einerseits darauf, daß der Kern ein nach Häufigkeit und Handhabbarkeit äußerst günstiges Mössbauerisotop darstellt. Zum anderen ist die Elektronenhülle ($3d^6$: 5D_4 , $S=L=2$) wegen ihres hohen Bahndrehimpulses in der Lage, noch hohe Multipolanteile (bis Y_{4m}) des von der Umgebung des Fe^{2+} erzeugten Kristall- und Ligandenfeldes abzutasten.

Der formal- und numerisch-mathematische Apparat zur Auswertung der komplizierten Mössbauerspektren des "high-spin"- Fe^{2+} ist erst in den letzten Jahren erarbeitet worden (/Spie78/ und darin zitierte Ref. Zu weiteren Verbesserungen beizutragen ist auch eines der Ziele der vorliegenden Arbeit).

Hexakoordinierte kristallwasserhaltige Eisen(II)-Komplexverbindungen bilden Molekulkristalle. Zur Motivation der Untersuchungen an $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ soll kurz der bereits intensiv untersuchte Hexaquo-Komplex $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ beschrieben werden. In diesem besetzen die Wassermoleküle die Ecken eines leicht verzerrten Oktaeders um das Fe^{2+} -Ion. Wegen seiner zweifach positiven elektrischen Ladung kann das $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ durch Kombination mit verschiedenen Anionen wie SiF_6^{2-} , $(\text{ClO}_4)_2^{2-}$, $(\text{BF}_4)_2^{2-}$ ($\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$) in unterschiedlicher kristallographischer Umgebung studiert werden. Dabei zeigen sich "innere" Eigenschaften des Hexaquo-Komplexes, welche unabhängig sind vom speziellen Kristallgitter /SpNZ76, SpDN76/. Dazu gehören die Spin-Bahn-Kopplungskonstante λ des Fe^{2+} -Ions, der Kovalenzparameter α^2 , die $\langle r^{-3} \rangle$ -Erwartungswerte der 3d-Elektronen,

die Konstante h^C der Fermischen Kontaktwechselwirkung und die s-Elektronendichte am Fe-Kernort. Auch für seine lokale Symmetrie (D_3 -Störung in O_h) entscheidet sich der $Fe(H_2O)_6^-$ -Komplex offenbar unabhängig vom Gittertyp* (Jahn-Teller-Effekt).

Es ist von Interesse, derartige Fragestellungen auf Komplexverbindungen der Art $Fe(H_2O)_4X_2$ auszudehnen, wobei sich zwei Halogenid-Ionen $X(=F, Cl, Br, J)$ in trans-Stellung an Oktaederecken befinden. Für Mössbauerexperimente weitaus am besten geeignet**ist hiervon das Eisen(II)-Chlorid-Tetrahydrat $FeCl_2 \cdot 4H_2O$; die vorliegende Arbeit beschränkt sich auf Untersuchungen an dieser Substanz.

Wegen der elektrischen Neutralität des Komplexes $Fe(H_2O)_4X_2$ ist es nicht möglich, analog zum $Fe(H_2O)_6$ gitterspezifische von "inneren" Eigenschaften des Komplexes durch Einbau in verschiedenartige Kristallgitter zu trennen. Als Ausweg aus dieser experimentellen Eingeschränktheit wird in der vorliegenden Arbeit die Anwendung hoher äußerer Drucke versucht. Die benötigte Größenordnung des angelegten Drucks soll einerseits zu Veränderungen im Gitter führen, welche sich meßbar in den Mössbauerspektren niederschlagen. Andererseits soll die unter Druck erzeugte Substanz sich lediglich "infinitesimal" von der Originalsubstanz unterscheiden. Die Druckmessungen sollen an dünnen Einkristallproben bei tiefen

* Diese These wird durch neuere Untersuchungen an gefrorenen wässrigen Fe^{2+} -Lösungen in starken Magnetfeldern gestützt /NaVS79/.

** Das Jodid wegen der hohen elektronischen Absorption des J /AxHH70/ sowie das Bromid wegen seiner Instabilität bei Raumtemperatur /LaB673/ sind experimentell schwierig zu handhaben, zusätzlich ist die Züchtung von Einkristallen in cm-Dimensionen aufwendig. Das Fluorid-Tetrahydrat enthält Beimengungen anderer Hydratations- und Oxidationsstufen /ImMV73/ und mehrere Fe-Plätze uneinheitlicher Symmetrie /PeTa60/.

Temperaturen (4,2K) in äußeren Magnetfeldern von einigen -zig kOe durchführbar sein, um unmittelbare Aussagen über das Druckverhalten der Hyperfein WW und der Ligandenfeldparameter zu ermöglichen.

Zunächst wird in der vorliegenden Arbeit über die Realisierbarkeit derartiger Druckexperimente berichtet (Kap.2). Die aus gemessenen Einkristallspektren ausgewerteten Hyperfeinparameter des $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ohne und mit angelegtem Druck von $\approx 7\text{kbar}$ werden angegeben. Bei der Beschreibung des Auswertverfahrens werden in Kap.3 die Effekte der Absorberpolarisation auf die Linienintensitäten des Mössbauerspektrums demonstriert. Dafür erweist sich die c' -Richtung des $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ als besonders geeignetes Anschauungsobjekt. Anschließend wird in Kap.4 die Beschreibbarkeit der Hyperfeinparameter im Rahmen einer Spin-Hamiltonian-Näherung für das Ligandenfeld des Fe^{2+} -Ions untersucht.

2. Experiment

2.1 Die Tieftemperatur-Druckzelle

Mössbaueruntersuchungen an Proben unter hohen quasihydrostatischen Drucken werden seit vielen Jahren durchgeführt. Wie in der Einleitung (Kap.1) motiviert, wurde nun folgendes Experiment angestrebt: (a) zerstörungsfreie Anwendung äußeren Drucks von einigen kbar auf (b) Einkristalle einer kristallwasserhaltigen Komplexverbindung bei (c) tiefen Temperaturen und (d) in starken äußeren Magnetfeldern.

In der bisherigen Literatur findet sich kein Bericht über die gleichzeitige Realisierung der genannten experimentellen Bedingungen (a)-(d). Seitens der zu untersuchenden Proben liegt der Grund vermutlich /Wort76/ in der extremen Sprödigkeit dünner ($d < 0,5$ mm) Kristallplättchen. Diese werden bereits bei geringen Druckinhomogenitäten zerstört, welche insbesondere bei tiefen Temperaturen unvermeidlich scheinen. Seitens der Eignung für Mössbauermessungen in starken Magnetfeldern besteht die Problematik in der Dimensionierung der Druckzelle und der Konservierung des angelegten Drucks über die gesamte Meßperiode von einigen Tagen bzw. Wochen. Dies ist nötig, da die Druckapparatur in einem Helium-Badkryostaten verwendet werden sollte unter Vermeidung zusätzlicher Wärmeleitung in das He über etwaige druckerzeugende Hebel, Stempel oder Hydrauliken.

In der zahlreichen Literatur über experimentelle Techniken zur Erzeugung hoher Drucke /PiGu72, BaVa75, KaPV75, StPa76, StPa77, Paur77, Pitt77/ findet sich keine Apparatur, welche für die hier gestellten Anforderungen unmittelbar hätte übernommen werden können. Bei der anschließenden eigenen Entwicklung einer Druckzelle konnten allerdings Konstruktionsdetails verschiedener vorhandener Apparaturen übernommen und kombiniert werden.

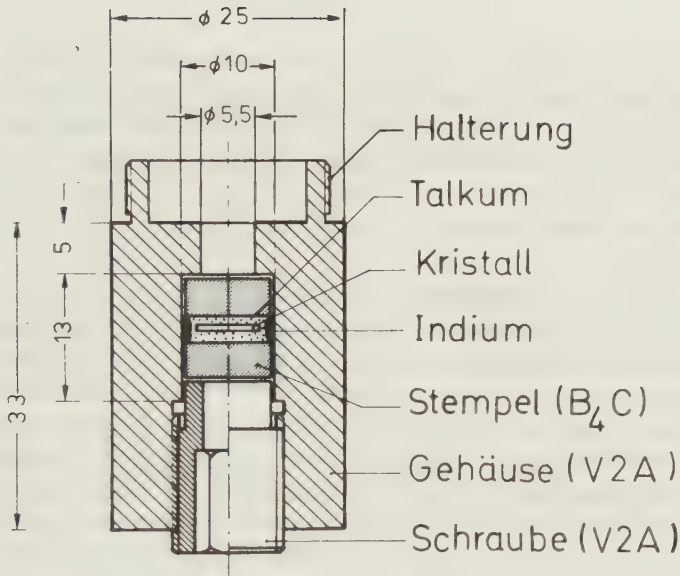


Fig.2.1: Die Tieftemperatur-Druckzelle. Alle Maße sind in mm angegeben.

Fig.2.1 zeigt die so entwickelte Tieftemperatur-Druckzelle für quasihydrostatische Drücke bis ca. 15kbar. Das zylindrische Gehäuse besteht aus nichtmagnetischem rostfreiem Stahl V2A. Zwischen zwei zylindrischen Stempeln* aus Borcarbid (B_4C) von 4 mm Dicke befindet sich der Einkristall. Er ist eingebettet in Talkumpulver ($Mg_3H_2Si_4O_{12}$), dessen gute Eignung als Überträgermedium für homogenen quasihydrostatischen Druck auch bei tiefen Temperaturen bekannt ist /FuNa72/. Als Dichtungsmaterial an den Stempelkanten werden Ringe aus Indiummetall verwendet. Die B_4C -Stempel werden zusammengepreßt durch Anlegen eines Drehmoments definierter Größe an die V2A-Schraube. Aus dem Drehmoment und der Steighöhe des Schraubengewindes läßt sich

* maßangefertigt von Fa. Elektroschmelzwerk Kempten GmbH, München

die Größe des erzeugten Drucks abschätzen. Infolge von Reibungsverlusten ist der aktuelle Druck an der Probe um etwa einen Faktor 2 geringer. Um starke Druckänderungen beim Abkühlen* auf 4,2K zu vermeiden, wurde im konkreten Experiment die gefüllte Druckzelle bei gelöster Schraube auf $T=77\text{K}$ (flüss. N_2) gebracht und anschließend die Schraube im so vorgekühlten Zustand festgezogen.

Für die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit wurde weniger Wert auf die exakte Größe** des schließlich herrschenden Drucks, als auf dessen Homogenität gelegt. Dies wurde in zahlreichen Vorversuchen bestätigt durch Drücken von $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -Einkristallproben bei Raum- und flüss. N_2 -Temperatur, mit und ohne nachfolgende Abkühlung auf 4,2K. Außer ihrer rein äußerlichen mechanischen Unversehrtheit zeigten die Kristalle vor Anlegen und nach Lösen des Drucks jeweils identische Mössbauerspektren. Durch Vergleich von am Beginn und am Ende einer bei 4,2K ca. dreiwöchigen Meßperiode aufgenommenen Spektren in einem Querfeld von 35 kOe wurde die Konservierbarkeit eines einmalig angelegten Drucks über einen derartigen Zeitraum bestätigt.

Die Dimensionierung der gezeigten Druckzelle macht sie geeignet für die Einführung in die 1-inch-Bohrung eines supraleitenden Magneten für Longitudinalfeldmessungen bis 50 kOe. Für Messungen in Transversalfeldern (bis 60 kOe) einer "split coil" wurde eine leicht vergrößerte Kopie der Zelle angefertigt. Deren Außendurchmesser beträgt 30 mm; die B_4C -Stempel haben einen Durchmesser von 12 mm bei 6 mm Dicke.

* infolge unterschiedlicher Wärmeausdehnungskoeffizienten der beteiligten Materialien.

** Diese könnte z.B. über ein Manganin-Manometer oder aus Mössbauerspektren spezieller Europium(Eu)verbindungen bestimmt werden.

2.2 Einkristallmessungen bei 4,2K in äußeren Magnetfeldern

Es wurden folgende Meßreihen an orientierten Einkristallen von $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bei 4,2K aufgenommen:

I) ohne angelegten Druck ($p=0$)

(i) Beobachtungsrichtung $\underline{y}$ parallel zur zweizähligen Kristallachse $\underline{b}'$; Querfeld $H^{\text{ext}}=35$ kOe senkrecht zu $\underline{b}'$; Winkel zwischen $\underline{H}^{\text{ext}}$ und $\underline{a}'$ wurde variiert (13 Messungen)

(ii) wie (i), jedoch $H^{\text{ext}}=30$ kOe (11 Messungen)

(iii) Longitudinalfeld:*

$\underline{H}^{\text{ext}} \parallel \underline{b}'$, $H^{\text{ext}}=5,10,\dots,50$ kOe (10 Messungen)

$\underline{H}^{\text{ext}} \parallel \underline{c}'$, $H^{\text{ext}}=5,10,\dots,50$ kOe (10 Messungen)

$\underline{H}^{\text{ext}} \parallel \underline{a}'$, $H^{\text{ext}}=10,15,\dots,50$ kOe (9 Messungen)

II) unter äußerem quasihydrostatischen Druck $p \approx 7$ kbar.

(iv) $\underline{y} \parallel \underline{b}'$; Querfeld $H^{\text{ext}}=35$ kOe,
 $\angle(\underline{H}^{\text{ext}}, \underline{a}')$ variiert analog zur Meßreihe (i).
 (4 Messungen)

(v)** Längsfeld $\underline{H}^{\text{ext}} \parallel \underline{b}'$, $H^{\text{ext}}=40$ kOe.
 $(p=0 \rightarrow p \approx 7 \text{ kbar} \rightarrow$
 $p=0 \text{ nach } 7 \text{ kbar: } 3 \text{ Messungen})$

* Hiervon wurden die Messungen für jeweils $H^{\text{ext}}=40$ kOe bereits in der Diplomarbeit des Verf. /Vog75/ ausgeführt. Die übrigen Messungen der drei Serien entstanden in Zusammenarbeit mit Dr.H. Spiering. Mit dessen freundlicher Genehmigung werden sie hier der Vollständigkeit wegen zur Auswertung herangezogen. Das Spektrum für $H^{\text{ext}} \parallel \underline{c}'$ mit $H^{\text{ext}}=25$ kOe ist veröffentlicht /SpHV78/ im Zusammenhang mit der experimentellen Demonstration von Polarisierungseffekten in magnetisch aufgespaltenen Einkristallspektren (s. auch Kap.3.2).

** Diese Meßreihe ist als "Prototyp" zum Nachweis der Durchführbarkeit von Tieftemperatur-Druckmessungen an Einkristallen kristallwasserhaltiger Komplexverbindungen in /VoSp76/ veröffentlicht. Vgl. auch /VoSp78/.

III) Außerdem wurden von den jeweiligen Kristallen die jeweiligen Spektren ohne äußeres Magnetfeld bei 4,2K und Raumtemperatur sowie ohne und mit äußerem Druck von 7kbar gemessen.

Die verwendeten Einkristallabsorber hatten eine Schichtdicke von 0,25 bis 0,35mm. Bei der Dichte $\rho = 1,96 \text{ g/cm}^3$ und einem angenommenen Lamb-Mössbauer-Faktor von ca. 0,8 bei 4,2K entspricht dies einer effektiven Dicke t^{eff} von 10 bis 15. Die Kristallzüchtung aus gesättigter wässriger salzsaurer Lösung sowie die Präparation der Absorber sind in /Sieb73, Voge75/ beschrieben. Für die Quersfeldmeßreihen (i), (ii) und (iv) wurde ein einziger Absorber verwendet. Die Absorber für die Meßreihen (iii) im Längsfeld - mit Ausnahme der Fälle $H^{\text{ext}} = 40 \text{ kOe}$ - wurden aus einem einzigen Kristall geschnitten.

Für die Quersfeldmessungen wurde eine $^{57}\text{Co/Rh}$ -Quelle von ursprünglich 92 mCi verwendet. Die Aktivität beim Beginn der Messungen betrug ca. 60 mCi und klang während der Meßperiode auf ca. 50 mCi ab. Wegen der ungünstigen Untergrund- und Raumwinkelbedingungen nahmen die 4 Druckmessungen (iv) ebenso viel Meßzeit (ca. 16 Tage) in Anspruch wie jede der beiden $p=0$ -Serien (i) und (ii); siehe dazu das folgende Kap. (2.3).

Die Quelle wurde über ein 1,30 m langes Gestänge mit sinusförmigem ¹⁾ Geschwindigkeitsverlauf angetrieben ²⁾. Das Mössbauer-spektrum sowie ein zugehöriges Vergleichsspektrum wurden in je 512 Kanäle eines Vielkanalanalysators ³⁾ eingezählt. Die das Magnetfeld erzeugende "split coil" ⁴⁾ hatte eine Feldhomogenität von besser als 10^{-4} am Absorberort. Die Längsfeldmessungen wurden in separaten Kryostaten ausgeführt; wegen der dort ver-

1) Sinus-Generator: Rohde & Schwarz SBF BN 40861; Betrieb mit 16Hz

2) Antrieb: Frieseke & Hoepfner FHT 800A

3) Nuclear Data ND 2400

4) Thor Cryogenics, Oxford (GB)

wendeten kürzeren Antriebsgestänge konnte die Quelle (dort ca. 50 mCi $^{57}\text{Co/Rh}$) mit dreiecksförmigem Geschwindigkeitsverlauf ²⁾ betrieben werden ("constant acceleration mode"). Auch dazu wurden Vergleichsspektren mit aufgenommen.

2.3 Meßzeitoptimierung, Problem der Quellenpolarisation

Bei gleicher Anordnung von Quelle, Absorber und Zählrohr hätte eine Messung mit der Druckzelle im Vergleich zur Verwendung des normalen Absorberhalters für ein gleich gutes Verhältnis Effekt/(statist. Fehler) eine ca. 15fach längere Meßzeit erfordert. Dieser Faktor setzt sich zusammen aus dem auf etwa 1/5 verkleinerten Raumwinkel der Druckzelle, dem zusätzlichen Untergrund im Einkanal Fenster der 14,4 keV-Linie von der Kombination $\text{B}_4\text{C} + \text{Talkum} + \text{B}_4\text{C}$ durch nicht-resonante Streuung höherenergetischer γ -Quanten, sowie der erhöhten elektronischen Absorption der 14,4 keV-Strahlung. Um praktikable Meßzeiten - ca. 100h gegenüber ~20h außerhalb der Druckzelle - zu erreichen, wurde die Quelle näher an den Absorber heran und damit in das Magnetfeld gebracht. Für dessen Stärke am Quellenort anzusetzen ist etwa 20 kOe im Falle der Längsfeldmessungen in 40 kOe, und ca. 10 kOe im Fall der Quersfeldmessungen in 35 kOe am Absorberort. Die folgende Argumentation zeigt, weshalb trotzdem keine Verfälschung der Resultate der Druckmessungen zu erwarten sind. Wie vom Quellenhersteller angegeben /Amer76/, beträgt für die verwendete $^{57}\text{Co/Rh}$ -Quelle die Linienverbreiterung selbst in 40 kOe lediglich 0,1 mm/s. Im Prinzip hat jedoch auch in diesem Fall das Quellenspektrum in Abhängigkeit von der Frequenz variierenden Polarisation (Fig.2.2). Diese ist im Quersfeld symmetrisch, im Längsfeld asymmetrisch zum Energieschwerpunkt der Linie. In einem starken äußeren Magnetfeld ist jede Linie des Absorptionsspektrums i.a. polarisiert, kann also aus dem Quellenspektrum jeweils nur die passend polarisierte Strahlung absorbieren. Im Fall der Quersfeldmessungen (Fig.2.2a) führt dies zu

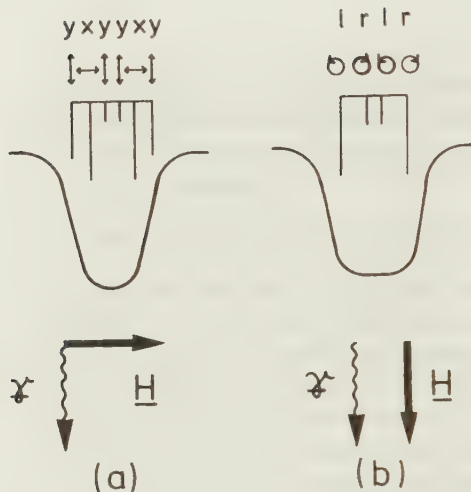


Fig. 2.2:

Qualitative Linienform und Polarisation einer Mö-Quelle im schwachen Quer- (a) bzw. Längsfeld (b). Symbolisch eingetragen ist die Art der Linear- bzw. Zirkularpolarisation (r=rechts-, l=links-zirkular).

einer symmetrischen Linienverbreiterung, nicht aber zu einer Verfälschung der Linienlage. Im Längsfeld jedoch erleidet jede elliptisch bzw. zirkular polarisierte Absorptionslinie eine asymmetrische Verbreiterung und vor allem eine Verschiebung ihres Schwerpunkts von bis zur Hälfte der Quellaufspaltung. Deshalb wurde die Serie (v) von Längsfeldmessungen: /p=0 vorher → p=7 kbar → p=0 nach Druck/ mit unveränderter Geometrie ausgeführt, d.h. Quelle jeweils am selben Ort im Feld, Absorber jeweils in der Druckzelle. Damit sind die systematischen Fehler identisch für die genannten drei Messungen. Aussagen über Änderungen in Linienlagen und damit in den Kernortparametern EFG und $\underline{H}^{\text{eff}}$ behalten Gültigkeit.

2.4 Resultate

Im folgenden werden zunächst einige typische Spektren der $p=0$ - Meßreihen gezeigt, sowie sämtliche Spektren der Druckmessungen ($p=7$ kbar). Nach einer qualitativen Veranschaulichung der Änderungen bei angelegtem Druck werden die aus einer geschlossenen Fitprozedur ausgewerteten Kernortparameter für alle Messungen quantitativ angegeben.

2.4.1 qualitativ: Spektren

In Fig. 2.3 sind Längsfeldspektren für die Kristallrichtungen $\underline{b}'$ und $\underline{c}'$ dargestellt, in Fig. 2.4 die gesamte Serie der Quersfeldmessungen für $\underline{y} \parallel \underline{b}'$ und $H^{\text{ext}}=35$ kOe.

Zur Spektrenform ist zu bemerken: Ohne äußeres Magnetfeld bei $T=4.2$ K besteht das Mössbauerspektrum von $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ aus einem Liniendublett der Quadrupolaufspaltung $\Delta E_Q = 3.128 \pm 0.005$ mm/s. Ein angelegtes Magnetfeld H^{ext} erzeugt durch Polarisierung der Elektronenhülle des Fe^{2+} -Ions ein inneres Feld H^{int} , welches durch Vektoraddition mit H^{ext} zu einem effektiven Magnetfeld H^{eff} am Fe-Kernort führt. Bei allgemeiner Lage von H^{eff} relativ zum Hauptachsensystem (HAS) des elektrischen Feldgradiententensors (EFG) können prinzipiell sämtliche 8 Übergänge vom $I=1/2$ Grundzustand zum $I=3/2$ -angeregten Zustand des ^{57}Fe -Kerns mit von Null verschiedenen Übergangswahrscheinlichkeiten auftreten. Die Mössbauerspektren für $H^{\text{ext}} \parallel \underline{b}'$ (Fig. 2.3 links, auch /Voge75/) und H^{ext} etwa parallel zu $\underline{a}'$ (Fig. 2.4 links oben, und /Voge75/) zeigen nahezu voll aufgelöste Linienoktetts.

Dagegen treten für $H^{\text{ext}} \parallel \underline{c}'$ im Längsfeld stets nur maximal vier Absorptionslinien auf. Das komplette Verschwinden der übrigen vier Intensitäten deutet auf streng erfüllte Auswahlregeln und damit auf eine spezielle relative Lage von H^{eff} , Beobachtungsrichtung $\underline{y}$ und EFG-HAS ($=: \underline{e}_x, \underline{e}_y, \underline{e}_z$) hin ($\underline{y} \parallel H^{\text{eff}} \perp \underline{e}_z$).

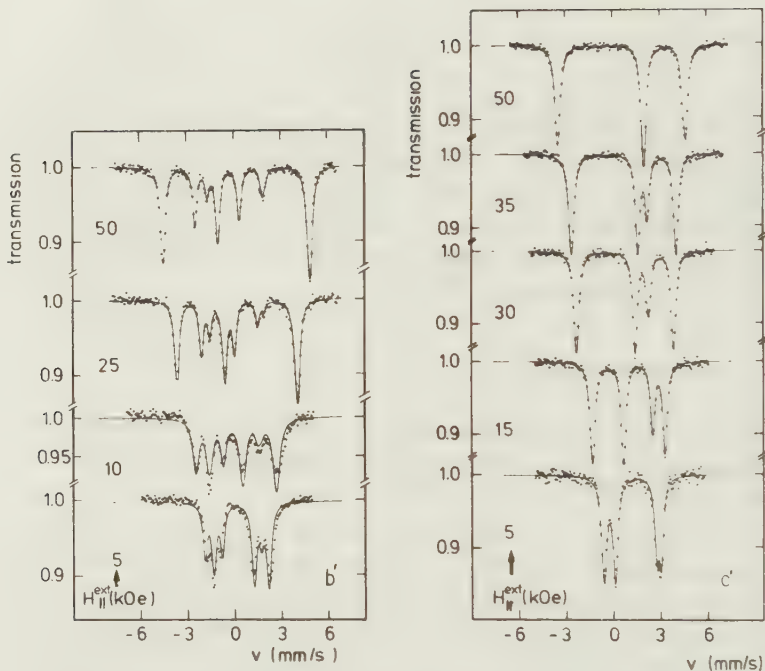


Fig.2.3: Einkristall-Mössbauerspektren von $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bei 4.2 K in variablen longitudinalen Magnetfeldern H^{ext} . Links: $H^{\text{ext}} \parallel \underline{b}'$, rechts: $\parallel \underline{c}'$. Die durchgezogenen Linien sind Fitkurven unter Berücksichtigung von Polarisations- und Schichtdickeneffekten im Absorber (s.Text)

Die Druckspektren sind in Fig. 2.5, 2.6 und 2.7 gezeigt. In Fig. 2.5 (entspricht Meßreihe (v)) ist die druckinduzierte Reduktion der Gesamtaufspaltung des $H^{\text{ext}} = 40$ kOe-Längsfeldspektrums für $H^{\text{ext}} \parallel \underline{b}'$ zu ersehen /VoSp76/.

Fig. 2.6 zeigt die Serie der Druckspektren im Querfeld von 35 kOe. Mit Ausnahme des angelegten Drucks entsprechen die experimentellen Bedingungen bei der Aufnahme dieser Spektren genau denjenigen der Meßreihe (i). Deshalb können aus den

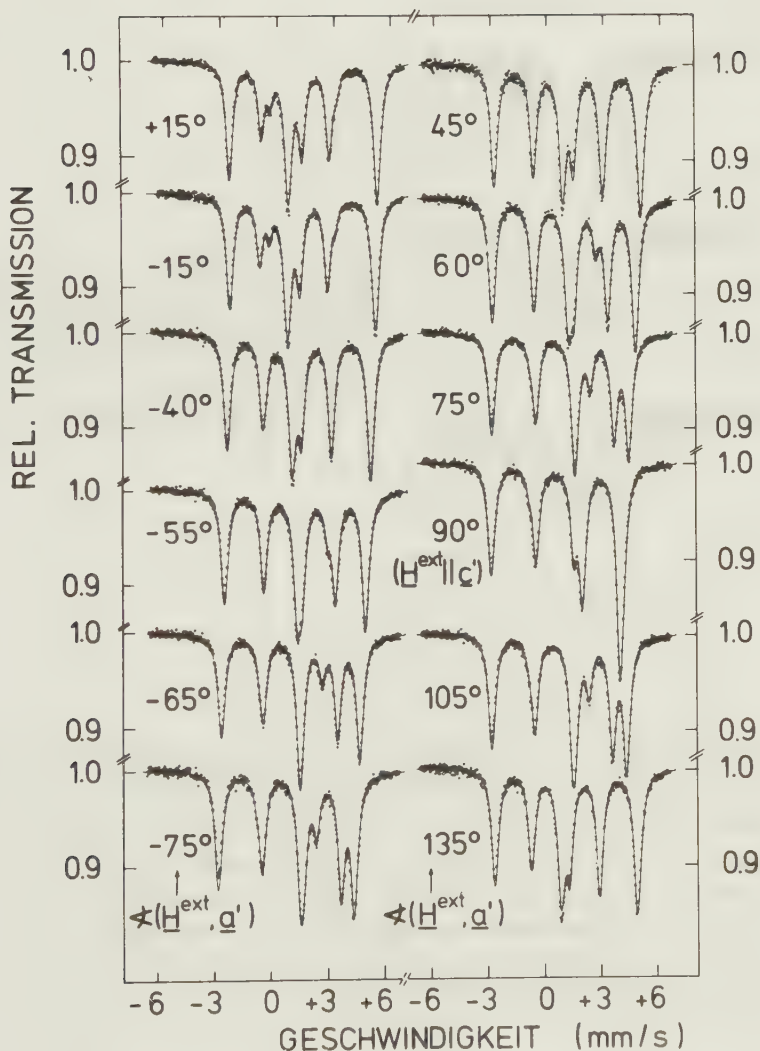


Fig. 2.4: Einkristall-Mössbauerspektren von $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bei 4.2 K im Querfeld von 35 kOe variabler Richtung. Beobachtungsrichtung bei allen Messungen parallel zur Kristallachse $\underline{b}'$.

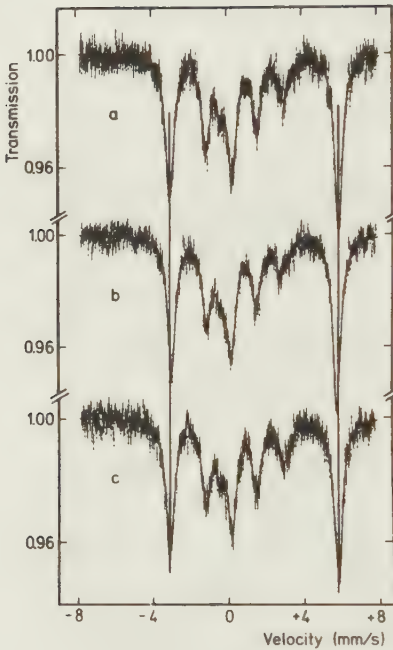


Fig. 2.5:

Mössbauerspektren eines $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Einkristalls bei 4.2 K im Längsfeld von 40 kOe parallel zur Kristallachse b' . (a) ohne äußeren Druck $p=0$, (b) in $p=7\text{ kbar}$, (c) nach Druckwegnahme $p=0$. Die senkrechten Linien verdeutlichen die Reduktion der Gesamtaufspaltung

beiden Meßreihen solche Spektren direkt gegenübergestellt werden, welche unter jeweils gleichem Winkel zwischen $\underline{H}^{\text{ext}}$ und $\underline{a}'$ aufgenommen wurden. Dies ist in Fig. 2.7 geschehen.

Dabei zeigt sich bereits qualitativ ein richtungsabhängiges Verhalten: Während für $\underline{H}^{\text{ext}} \parallel \underline{c}'$ ebenfalls eine unter Druck verkleinerte Gesamtaufspaltung beobachtet wird (linke Seite in Fig. 2.7), vergrößert sich die Aufspaltung bei einem Winkel von -65° (rechte Seite).

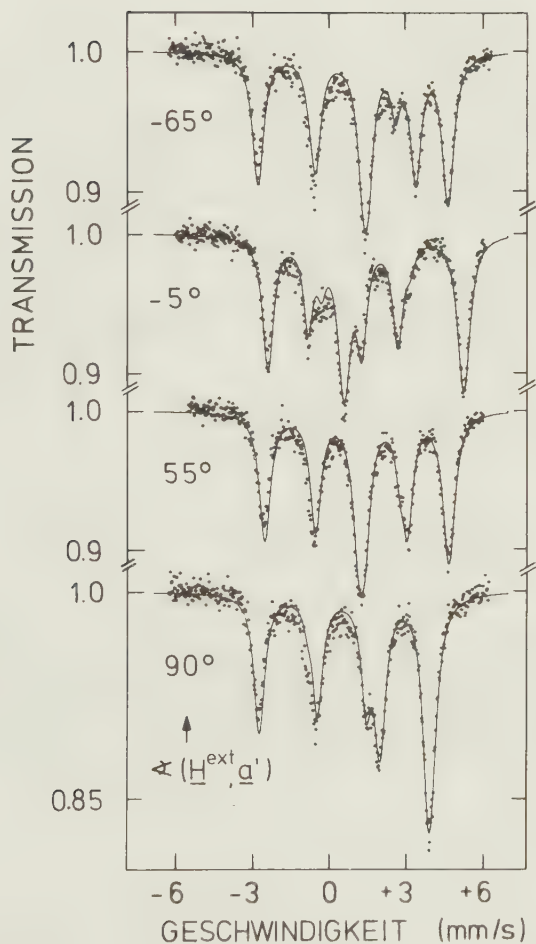


Fig. 2.6: Serie der Druckspektren: Mössbauerspektren eines $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -Einkristalls bei 4.2 K im Querfeld von 35 kOe, bei Beobachtungsrichtung parallel zur b' -Kristallachse. Alle Messungen wurden unter Anlegen äußeren Drucks von 7 kbar ausgeführt.

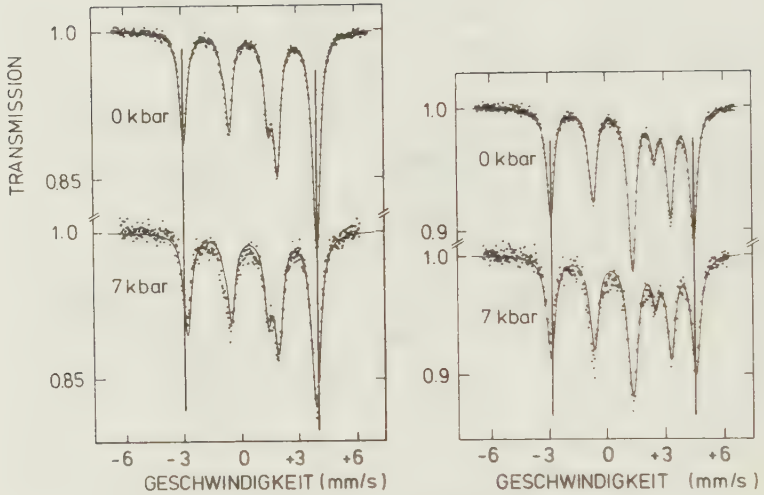


Fig. 2.7: Vergleich von unter jeweils gleichen Winkeln $\alpha = \angle(\vec{H}_{\text{ext}}, \vec{a}')$ aufgenommenen Einkristallspektren bei 4.2 K im Querfeld von 35 kOe. Linke Seite: $\alpha = 90^\circ$, rechte Seite: $\alpha = -65^\circ$. Die senkrechten Sichtlinien verdeutlichen die Änderung der Gesamtaufspaltung.

2.4.2 Hyperfeinparameter: EFG und Magnetfeld am Kernort

Ein ^{57}Fe -Mössbauerspektrum ist nach Linienlagen und -Intensitäten charakterisiert durch die Quadrupolaufspaltung ΔE_Q , den Asymmetrieparameter η , das effektive Magnetfeld am Kernort (Betrag H^{eff} und Polarwinkel $\mathcal{N}_H^{\text{efg}}$ und φ_H^{efg} relativ zum EFG-HAS), sowie durch die Beobachtungsrichtung χ ($\hat{=} \mathcal{N}_\chi^{\text{efg}}, \varphi_\chi^{\text{efg}}$). Diese Größen wurden unmittelbar bestimmt durch least-squares-Fit der gemessenen Spektren. Dazu wurde ein Fitprogramm entwickelt, welches

- (i) den sonst üblichen Umweg über das Anfitten von Linienlagen (Summe von Lorentzlinien bzw. Transmissionsintegral ohne Berücksichtigung von Polarisierungseffekten) vermeidet, und
- (ii) das theoretische Mössbauerspektrum näherungsfrei berechnet unter Berücksichtigung der im Falle endlich dicker Absorber auftretenden Polarisierungseffekte (selbst bei unpolarisierter Quellenstrahlung).

Zugrundegelegt wurde hierfür der Blume-Kistner-Formalismus /BlKi68/ in Kombination mit der Spieringschen Intensitätsmatrix-Darstellung der Mössbauer-Übergangswahrscheinlichkeiten /Spie77a/ (ausführlicher beschrieben in Kap.3 und Anhang A).

Die Quadrupolaufspaltung $\Delta E_Q = \frac{1}{2} |eQV_{zz}| \sqrt{1 + \eta^2/3} = 3.128 \text{ mm/s}$ (e : Elementarladung, Q : Quadrupolmoment des angeregten ^{57}Fe -Kerns, V_{zz} : Hauptkomponente des EFG) wurde für alle $p=0$ -Messungen als gleichbleibend* angenommen, ebenso die Orientierung des EFG-HAS relativ zu den Kristallachsen $\underline{a}, \underline{b}, \underline{c}$. Mit der Annahme eines bei 4.2 K isotropen Lamb-Mössbauer-Faktors und gleicher Linienbreite für alle Absorptionslinien gelang ein konsistenter

* Im Rahmen der Ligandenfeldtheorie ist eine Änderung in ΔE_Q von <3% bei einer Verdrehung des EFG-HAS von <5° in 50 kOe zu erwarten /Spie78/

Fit sämtlicher Längs- und Querfeldmessungen (vgl. die Fitkurven an den Spektren im vorigen Abschn. 2.4.1). Das resultierende EFG-HAS im Kristallsystem ist in Tab. 2.1 angegeben. Im Vergleich mit bisherigen Auswertungen ohne Berücksichtigung von Polarisierungseffekten /Sieb73, SiHS73, Shin75, Voge75/ ergibt sich eine um etwa 12° geänderte Lage der EFG-HA $\underline{e}_x$, jedoch eine um ca. 22° verdrehte Lage von $\underline{e}_y$ und $\underline{e}_z$. Der bisherige Wert des Asymmetrieparameters $\eta = 0.28 \pm 0.02$ konnte bestätigt werden.

$\underline{a}'$	$\underline{c}'$	$\underline{b}'$		$\underline{a}'$	$\underline{c}'$	$\underline{b}'$
0.700	0.080	-0.707	$\underline{e}_x$	46	85	135
-0.100	0.994	0	$\underline{e}_y$	96	6	90
0.700	0.080	0.707	$\underline{e}_z$	46	85	45

Tab. 2.1: Lage des EFG-HAS ($\underline{e}_x, \underline{e}_y, \underline{e}_z$) relativ zu den Kristallachsen in $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bei 4.2 K. Links: ausgedrückt durch Richtungskosinus, rechts: ausgedrückt durch die zwischen den Achsen eingeschlossenen Winkel (in $^\circ$). Die Fehler an den auf der Diagonalen stehenden Winkeln betragen etwa 2° , sonst ca. 5° .

Bei $p=7\text{kbar}$ wurde ohne äußeres Magnetfeld eine Reduktion der Quadrupolaufspaltung um etwa 1% gemessen (Fig. 2.8). Der so erhaltene Wert $E_Q = 3.108 \pm 0.005 \text{ mm/s}$ wurde als Konstante in das Anfitzen der Druckmessungen im äußeren Magnetfeld übernommen. Die Orientierung des EFG-HAS wurde als unverändert gegenüber $p=0$ angesetzt, ebenso η .

Die damit erhaltenen Fittergebnisse für Beträge und Richtungen von $\underline{H}^{\text{eff}}$ sind in Fig. 2.9 (Längsfeld) und Fig. 2.10 (Querfeld) zusammengestellt.

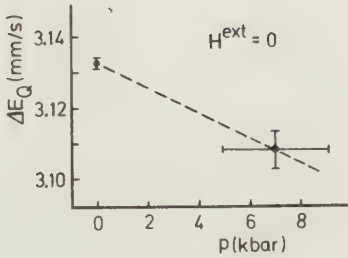


Fig. 2.8:

Verhalten der Quadrupolaufspaltung von $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ unter angelegtem Druck bei 4.2 K. Gemessen an einem Einkristallabsorber mit $\gamma \parallel b'$.

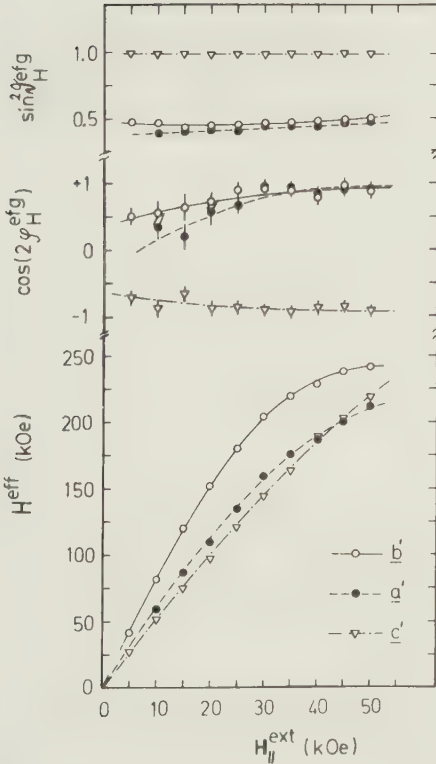


Fig. 2.9:

Beträge und Richtungen* des effektiven Magnetfelds am Kernort aus Einkristall-Mössbauermessungen bei 4.2 K in variablen Längsfeldern, für drei orthogonale Kristallrichtungen. Die eingezeichneten Kurven sind Sichtlinien.

* Die Richtung von H^{eff} geht in Form von $\sin^2 \gamma$ und $\cos(2\gamma)$ in den $I=3/2$ -Kernhamiltonian des ^{57}Fe ein /Kary66/.

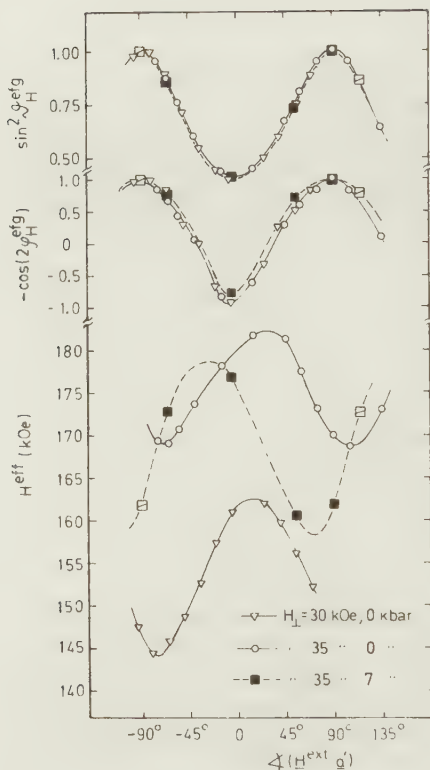


Fig. 2.10:

Beträge und Richtungen des effektiven Magnetfelds am Kernort aus Einkristall-Mössbauermessungen bei 4.2 K im Querfeld von 30 bzw. 35 kOe in der $a'-c'$ -Ebene. Beobachtungsrichtung $\gamma \parallel b'$. Die eingezeichneten Kurven sind Sichtlinien. Mit eingetragen sind die Resultate der Druckmessungen (schwarze Quadrate). Die beiden offenen Quadrate sind durch 180° -Verschiebung zweier Meßpunkte entstanden; sie sollen die Winkelabhängigkeit von H_{eff} besser veranschaulichen.

Drastische Effekte zeigen die Druckmessungen ($p=7$ kbar) im Querfeld von 35 kOe. Die Richtungen der H_{eff} aus sämtlichen Messungen bei gleicher Richtung* von H_{ext} stimmen innerhalb der Meßfehler überein. Dagegen wird eine stark anisotrope

* Die experimentelle Unsicherheit in der Kristalljustierung liegt bei etwa $\pm 3^\circ$. Dies ist für die hier diskutierten Effekte ohne Belang.

Änderung im Absolutbetrag H^{eff} beobachtet. Diese beträgt zwischen +4 kOe ($\hat{=}$ +2%) und -17 kOe ($\hat{=}$ -10%) bei $\chi(H^{\text{ext}}, a') = -65^\circ$ bzw. $+55^\circ$.

In Kap. 4 wird versucht, ein derartiges Verhalten - Richtungskonstanz von H^{eff} in 7 kbar bei erheblichen betragsmäßigen Änderungen - ligandenfeldtheoretisch im Rahmen des Spinhamiltonformalismus zu beschreiben.

Abschließend einige Anmerkungen zu den Longitudinalfeldmessungen. Der unterschiedliche Anstieg von H^{eff} mit zunehmendem H^{ext} entspricht der an der Substanz gemessenen anisotropen magnetischen Suszeptibilität /ScFr64, FrSc64/, welche kürzlich zur Erzeugung einer magnetfeld-induzierten Textur an einer Pulverprobe von $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ausgenutzt wurde /NaKR75/. Zu den Spektren mit $H^{\text{ext}} \parallel \underline{c}'$: Hier steht H^{eff} senkrecht auf der HA $\underline{e}_z$ des EFG-Tensors. Aus der EFG-Orientierung (Tab. 2.1) nimmt man, daß $\underline{c}'$ ($\parallel \chi \parallel H^{\text{ext}}$) nahezu parallel zu $\underline{e}_y$ ($\hat{=}\underline{v}_{yy}$) liegt. Andererseits wird durch das Verschwinden von 4 Absorptionslinien $\chi \parallel H^{\text{eff}}$ gefordert und damit auch $H^{\text{ext}} \parallel H^{\text{eff}}$ (bis auf das Vorzeichen) für sämtliche Magnetfelder in $\underline{c}'$ -Richtung. Folglich liegt eine HA des lokalen g-Tensors im wesentlichen parallel zu $\underline{c}'$. Dieses Resultat einer qualitativen Argumentation wird von einem späteren Spinhamiltonian-Fit sehr gut reproduziert (s. Kap. 4).

3. Polarisierungseffekte in Einkristall-Mössbauerspektren

3.1 Thematik und bisherige Arbeiten

Das Verhalten der Intensität einer Mössbauer-Absorptionslinie in Abhängigkeit von ihrer Polarisation bei zunehmender Schichtdicke des Absorbers kann leicht qualitativ veranschaulicht werden. Die Strahlung der Mössbauerquelle sei unpolarisiert, d.h. sie kann als zusammengesetzt angesehen werden aus gleichen Anteilen zweier zueinander orthogonaler Polarisationszustände π_1 und π_2 . Eine unpolarisierte Linie im Absorber schwächt die Strahlung beider Polarisationen in gleicher Weise. Die Linienintensität $J(z)$ nach Durchlaufen der Absorberdicke z nimmt exponentiell gegen Null ab (Fig. 3.1):

$$J(z) = J_0 e^{-nkz} \quad J(z \rightarrow \infty) = 0 \quad (3.1)$$

(k =Wellenvektor der Strahlung; n =komplexer Brechungsindex)

Bei vollständiger (z.B. π_1 -) Polarisierung des Übergangs wird hingegen nur der π_1 -Anteil der auftreffenden Strahlung exponentiell geschwächt. Die restliche ($\hat{=}$ π_2 -) Strahlung kann - abgesehen von nichtresonanter elektronischer Absorption - beliebige Schichtdicken z ungeschwächt passieren (Fig. 3.1):

$$J(z) = \frac{1}{2} J_0 (1 + e^{-nkz}) \quad J(z \rightarrow \infty) = \frac{1}{2} J_0 \quad (3.2)$$

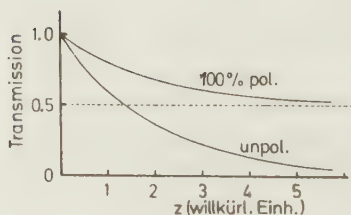


Fig.3.1

Schichtdickenabhängigkeit der Mössbauerabsorption für Linien unterschiedlichen Polarisationsgrades

Besteht ein Mössbauerspektrum aus mehreren getrennten Linien unterschiedlicher Polarisierung, so kann mit zunehmender Absorberdicke eine wenig polarisierte Linie eine andere mit höherem Polarisationsgrad "überholen". Eine derartige Intensitätsumkehr ist im Rahmen üblicher Methoden der Schichtdickenkorrektur /MaEh61/ nicht erklärbar.

Im Prinzip sind die beschriebenen kombinierten Polarisations- und Schichtdickeneffekte schon bald nach Entdeckung des Mössbauer-effekts erkannt worden /Imbe64/. In /HoGG68/ wurde am Beispiel quadrupolaufgespaltener Einkristallspektren von FeCO_3 gezeigt, daß Vernachlässigung der Polarisierung zu einer selbst im Vorzeichen falschen Dickenkorrektur führen kann. Eine systematische Auswertung von Quadrupol-Linienintensitäten unter Berücksichtigung der Polarisierung wurde in /SpVo77/ durchgeführt an Einkristall-spektren von $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Bei der Auswertung magnetisch aufgespaltener Mössbauerspektren sind Polarisierungseffekte in der Literatur bislang weitgehend unterschätzt und vernachlässigt worden. Der Grenzfall des dünnen Absorbers, für welchen "polarisierte" und "unpolarisierte" Spektren übereinstimmen, ist jedoch bei Tieftemperaturuntersuchungen praktisch unrealisierbar (hoher Lamb-Mössbauer-Faktor). Standardmethoden zur Schichtdickenkorrektur, etwa durch Fourier-Entfaltung gemessener Spektren /UrFl71/ legen stets einen unpolarisierten Absorber zugrunde.

Erst in den letzten Jahren ist auf die Bedeutung von Polarisierungseffekten in magnetisch aufgespaltenen Mössbauerspektren auch experimentell hingewiesen worden:

- (i) Ferromagnete: Hier erlaubt z.B. die Schichtdickenabhängigkeit von Intensitätsverhältnissen bei vollständig polarisierten Proben die Bestimmung des Lamb-Mössbauer-Faktors unter Umgehung stark fehleranfälliger Absolutmessungen von Intensitäten. Dies wurde an Fe-Folien bei 4.2 K gezeigt /WiBr75, VoSI78, Schu79/.

- (ii) Diamagnete: Pulverproben zeigen in äußeren Magnetfeldern "Collins-artige" Spektren /CoTr67/. Unter Berücksichtigung der Polarisierung gelang ein vordem nicht möglicher Spektrenfit mit χ^2 -Werten nahe 1 /SpWi78/.
- (iii) paramagnetische Pulver: Am Beispiel des $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ werden bei Berücksichtigung der Absorberpolarisation Diskrepanzen zwischen theoretischen und experimentellen Spektren beseitigt /Spie77b/, welche zuvor teils experimentellen Mängeln (Textur), teils dem verwendeten Ligandenfeldtheoretischen Modell zugeschrieben worden waren.
- (iv) paramagnetische Einkristalle: Dieser Fall wird in der vorliegenden Arbeit behandelt, und zwar unter zwei Aspekten. Zum einen wurde ein Verfahren angestrebt für einen least-squares-Fit der gemessenen Einkristallspektren (Kap.2.4), welches frei sein sollte von den systematischen Fehlern infolge Vernachlässigung der Absorberpolarisation. Zweitens stellt die hier untersuchte Substanz $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ein besonders gut geeignetes Anschauungsobjekt dar zur Demonstration von Polarisierungseffekten. Dies wird im folgenden Kap. 3.2 vorgeführt.

3.2 Anschauungsbeispiel: $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bei $H^{\text{ext}} \parallel c'$

Beim Anlegen eines äußeren Magnetfelds parallel zur Kristallachse c' des $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ treten im Fall endlich dicker (hier $d \approx 0.35 \text{ mm}$) Absorber besonders drastische Polarisierungseffekte auf. Dies wird an je einem Spektrum im longitudinalen bzw. transversalen Feld demonstriert. Fig. 3.2a zeigt das gemessene Spektrum bei $T=4.2 \text{ K}$ im Längsfeld von 25 kOe . Die durchgezogene Linie ist eine Fitkurve, berechnet für $t^{\text{eff}}=9$ unter Berücksichtigung der Absorberpolarisation mit Hilfe des in Anhang A beschriebenen kombinierten Blume-Kistner-/BlKi68/ und Intensitätsmatrix-/Spie77a/ Formalismus.

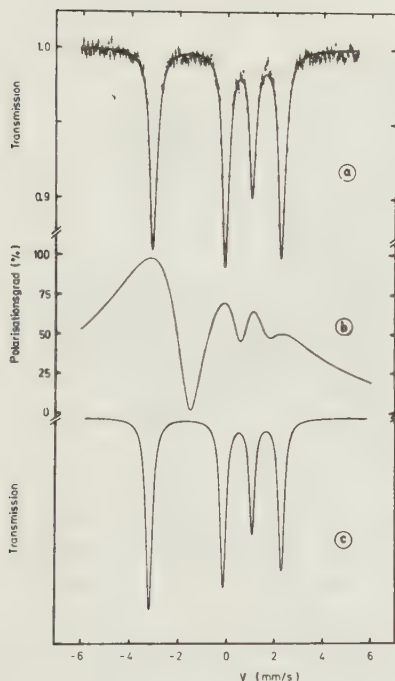


Fig.3.2

Mössbauerspektrum eines Einkristalls von $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ im Längsfeld von 25 kOe parallel zur $\underline{c}'$ -Achse
(a) experimentelles Spektrum mit Fitkurve, (b) berechneter Polarisationsgrad, (c) theoretisches Spektrum ohne Berücksichtigung der Polarisation

Das Spektrum wurde bereits in /SpHV78/ vorgestellt. Wie dort ausführlich gezeigt, steht das von $\underline{H}^{\text{ext}}$ induzierte effektive Magnetfeld $\underline{H}^{\text{eff}}$ am ^{57}Fe -Kernort senkrecht auf der z-Achse des EFG. Das Energieniveauschema des $I=3/2$ -Zustands des ^{57}Fe besteht aus zwei sehr dicht ($\Delta E < \Gamma_{\text{nat}}$) benachbarten und zwei tieferliegenden, weit separierten Zuständen. Diese Besonderheit der Kernortbedingungen führt zu stark unterschiedlichem Polarisationsgrad der den einzelnen Absorptionslinien zugeordneten Strahlung (Fig. 3.2b):

Die Linie bei der tiefsten Energie ist vollständig polarisiert, derjenigen bei der höchsten Energie nur zu 50% (für $\underline{H}^{\text{ext}}$). Der Vergleich mit dem ohne Berücksichtigung der Polarisation berechneten Spektrum verdeutlicht die Intensitätsumkehr zwischen rechter und linker Linie.

In Fig. 3.3 ist das entsprechende Spektrum im Querfeld von 35 kOe dargestellt ($\underline{H}^{\text{ext}} \parallel \underline{c}'$, $\underline{H}^{\text{ext}} \perp \underline{b}'$). Das untere Spektrum (b) ist die unter Berücksichtigung der Polarisation erhaltene Fitkurve ($\chi^2=1.35$) an das gemessene Spektrum (Fig.2.4 rechts: "90°"). Die

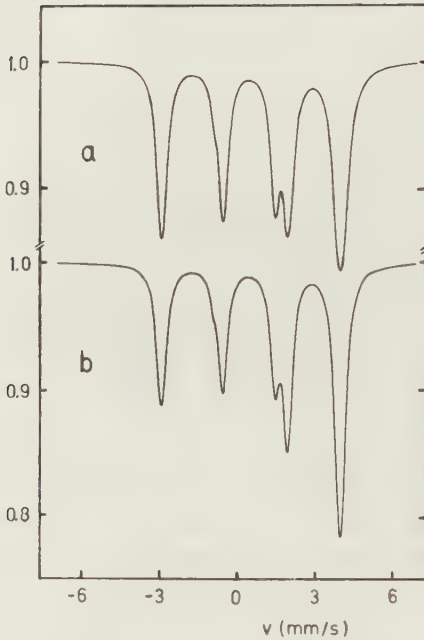


Fig.3.3:

Einkristall-Mössbauerspektrum von $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ mit $\gamma \parallel \underline{b}'$, im Querfeld von 35 kOe in $\underline{c}'$ -Richtung. "Beste" Fitkurven: (a) ohne, (b) mit Berücksichtigung der Polarisation

darüberliegende Kurve in Fig. 3.3a zeigt den "besten Fit" ohne Berücksichtigung der Polarisation ($\chi^2=7.5$). Wie bereits im Längsfeld hat die bei der höchsten Energie liegende Linie den geringsten Polarisationsgrad. Die Absorption steigt dort folglich mit zunehmender Schichtdicke wesentlich rascher an als bei den restlichen Übergangsenergien.

Um den Grad der Verbesserung der Spektrenfits durch die Berücksichtigung der Polarisation zu veranschaulichen, wurde die Serie der Querfeldspektren in $H^{\text{ext}}=35 \text{ kOe}$ (Fig.2.4) zum Vergleich ohne Polarisation angefitet. Die χ^2 -Werte der jeweils besten Fits sind in Fig. 3.4 zueinander ins Verhältnis gesetzt. Man sieht, daß Vernachlässigung der Polarisation eine Verschlechterung um einen durchschnittlichen Faktor von ca. 2.5 bewirkt. Besonders drastisch ist die Diskrepanz, wie oben ausgeführt, für $H^{\text{ext}} \parallel \underline{c}'$. Gering sind die Abweichungen dagegen für den Fall, daß H^{ext} ungefähr in $\underline{a}'$ -Richtung weist: Dann treten alle Übergänge energetisch

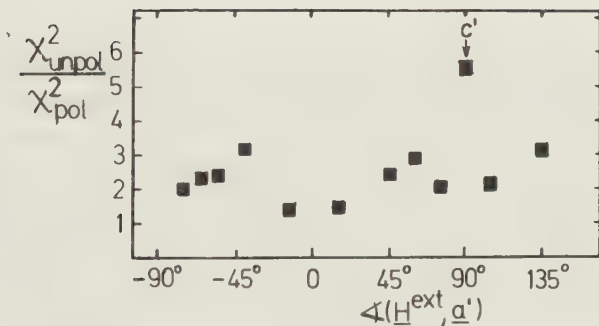


Fig.3.4: Verhältnis der χ^2 -Werte bei Fit der Querfeldspektren (35 kOe) ohne und mit Berücksichtigung der Polarisation

getrennt und mit von Null verschiedener Intensität auf. Die "effektive Dicke pro Linie" ist geringer, der Grenzfall des dünnen Absorbers ist besser realisiert als für die übrigen Richtungen. Außerdem ist der Polarisationsgrad der einzelnen Linien nicht sehr stark verschieden. Die gleiche Argumentation ist auch auf die Längsfeldspektren mit $\underline{H}^{\text{ext}} \parallel \underline{b}'$ anwendbar (Fig.2.3, linke Spalte).

3.3 Auswirkung auf die Bestimmung von Kernortparametern

Das theoretische Einkristall-Mössbauerspektrum im äußeren Magnetfeld hängt - außer von der effektiven Absorberdicke t^{eff} und den Linienbreiten von Quelle und Absorber, Γ_Q und Γ - von folgenden Kernortparametern ab: EFG (Hauptkomponente V_{zz} , Asymmetrieparameter $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$), Betrag H^{eff} und Richtung des effektiven Magnetfeldes am Kernort (ausgedrückt z.B. durch Polarwinkel $\vartheta_H^{\text{efg}}, \varphi_H^{\text{efg}}$), sowie Beobachtungsrichtung φ (ebenfalls ausgedrückt durch Polarwinkel $\vartheta_\varphi^{\text{efg}}, \varphi_\varphi^{\text{efg}}$ relativ zum EFG-HAS). Diese Größen lassen sich - bis auf symmetriebedingte Mehrdeutigkeiten - für jedes Spektrum bestimmen.

Für eine Diskussion der Frage, welche Kernortparameter bei Vernachlässigung von Polarisierungseffekten in welchem Maße verfälscht werden, ist es nützlich zu verfolgen, wie die jeweiligen Parameter in die Spektrenberechnung eingehen: Die Energieeigenwerte des $I=1/2$ -Grundzustands des ^{57}Fe -Kerns sind bereits eindeutig durch H^{eff} , diejenigen des $I=3/2$ -Zustands durch V_{zz} , η , H^{eff} , $\mathcal{V}_H^{\text{efg}}$ und $\mathcal{J}_H^{\text{efg}}$ bestimmt. Diese fünf Parameter*) bestimmen somit eindeutig die Linienpositionen im Spektrum. Die Beobachtungsrichtung ($\mathcal{V}_\gamma^{\text{efg}}$, $\mathcal{J}_\gamma^{\text{efg}}$) hat keinen Einfluß auf Linienlagen. Sie bestimmt die jeweiligen Linienintensitäten - sowohl mit als auch ohne Berücksichtigung von Polarisierungseffekten. Eine "unpolarisierte" Auswertung liefert bereits zuverlässige Resultate für η und H^{eff} , dagegen gehen starke systematische Fehler in die so erhaltenen Komponenten der Beobachtungsrichtung γ in Bezug auf das EFG-HAS ein.

Aus der Präparation der Einkristallabsorber und der Versuchsgeometrie ist nun im konkreten Experiment die Beobachtungsrichtung relativ zum Kristallsystem für jede einzelne Messung bekannt. Die Lokalisierung des EFG-HAS im Kristallsystem erfordert mehrere Einkristallmessungen unter nicht komplanaren Beobachtungsrichtungen. Die Kombination der aus den verschiedenen Spektren ausgewerteten Winkel $\mathcal{V}_\gamma^{\text{efg}}$, $\mathcal{J}_\gamma^{\text{efg}}$ führt auf das Problem der Bestimmung der Schnittachsen von Kegelflächen mit gemeinsamen Scheiteln und verschiedenen Öffnungswinkeln. Wegen der endlichen Meßfehler ist dafür z.B. eine χ^2 -Analyse erforderlich /Hösl73,Voge75 /.

An $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ lagen bereits "unpolarisierte" Auswertungen von Kernortparametern vor /John68,Sieb73,SiHS73,Voge75/, allerdings aus nur wenigen Messungen. Die dortigen Resultate wurden für die vorliegende Arbeit als Startwerte übernommen.

In Tab. 3.1 sind die Ergebnisse der EFG-Hauptachsen-Bestimmung

*) Dabei ist $|V_{zz}|$ aus einem $H^{\text{ext}}=0$ - Spektrum separat bestimmbar da die Quadrupolaufspaltung gegeben ist durch $\Delta E_Q = eQV_{zz}/\sqrt{1+\eta^2/3}$ /2 (Q=Quadrupolmoment des $I=3/2$ -Zustands)

für "unpolarisierte" und "polarisierte" Auswertung gegenübergestellt. Während in beiden Fällen die Orientierung der x-Achse $\underline{e}_x$ des EFG auf $\pm 12^\circ$ übereinstimmt, täuscht die Auswertung ohne Berücksichtigung der Polarisierungseffekte eine Verdrehung von $\underline{e}_y$ bzw. $\underline{e}_z$ um mehr als 20° vor. Der mit Polarisation erhaltene EFG ist nur wenig von einer Orientierung entfernt, welche beschrieben werden kann durch:

z-Achse = Winkelhalbierende zwischen $\underline{a}'$ und $\underline{b}'$

x- " = " " " " " " "
(um 90° dagegen gedreht)

y- " = Kristallrichtung $\underline{c}'$ (=Verbindungsachse O(1)-Fe-O(1) des lokalen Fe-Platzes bei Raumtemperatur /PeGr59/)

$\underline{a}'$	$\underline{c}'$	$\underline{b}'$		$\underline{a}'$	$\underline{c}'$	$\underline{b}'$
44	75	130	$\underline{e}_x$	46	85	135
94	20	71	$\underline{e}_y$	96	6	90
46	102	46	$\underline{e}_z$	46	85	45

Tab.3.1: Vergleich der Orientierung des EFG-HAS ($\underline{e}_x, \underline{e}_y, \underline{e}_z$) relativ zum Kristallsystem ($\underline{a}', \underline{c}', \underline{b}'$) aus Auswertungen der Einkristall-Mössbauer-messungen ohne bzw. mit Berücksichtigung von Polarisierungseffekten (linke bzw. rechte Seite). Angegeben sind die zwischen den Achsen eingeschlossenen Winkel (in $^\circ$)

4. Der elektronische Grundzustand des Fe^{2+} in $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Tieftemperaturmessungen der spezifischen Wärme /FrCS62, RaFr72/ und der magnetischen Suszeptibilität /ScFr64/, die große und dabei nur schwach temperaturabhängige Quadrupolaufspaltung* sowie erste Auswertungen von Spinhamiltonian-Parametern aus Mössbauermessungen /John68, Voge75, VoSS77/ an $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ weisen darauf hin, daß der elektronische Grundzustand des Fe^{2+} -Ions in der Substanz ein Bahnsingulett ist mit großer energetischer Separation ($\approx 10^3 \text{ cm}^{-1}$) von den darüberliegenden Bahnzuständen. Die Symmetrie des Ligandenfeldes am Fe^{2+} ist deshalb als niedrig anzusetzen (C_2 oder C_1). Die Aufspaltung des 5D_4 ($3d^6$, $L=S=2$)-Grundzustands des freien Fe^{2+} -Ions unter dem Einfluß von Ligandenfeldern fallender Symmetrie, Spinbahnkopplung $\lambda \underline{LS}$ und Zeeman-Wechselwirkung $\mu_B (\underline{L}+2\underline{S}) \underline{H}$ in einem** äußeren Magnetfeld $\underline{H}$ ist in Fig. 4.1 schematisch dargestellt (vgl. auch /Ball62, AbB170/).

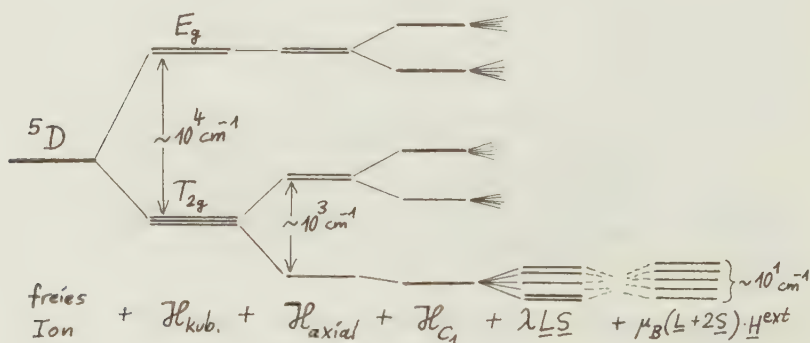


Fig. 4.1: Aufspaltung des 5D -Grundzustands des Fe^{2+} -Ions

* $\Delta E_Q = (3.13, 3.10, 3.08 \text{ mm/s})$ bei $T = (4.2, 77, 300 \text{ K})$

** μ_B : Bohrsches Magneton

4.1 Der Spinhamiltonian als ligandenfeldtheoretische Näherung

Die Bestimmung des Ligandenfeldes im vollständigen Zustandsraum des 5D ist äquivalent zur Bestimmung der 14 unabhängigen Elemente der zugehörigen 5×5 -Matrix (plus Konstanten der Spin-Bahn-Kopplung und der Kovalenz). In relativ hochsymmetrischen Ligandenfeldern ist diese Matrix nach Anteilen fallender Symmetrie ausreduzierbar; die niedrigersymmetrischen Anteile können jeweils in Störungsrechnung behandelt werden. Dadurch gelingt eine wesentliche Reduktion der Anzahl freier Parameter in der theoretischen Beschreibung. Dieses Verfahren ist mehrfach erfolgreich angewandt worden am Fall des $Fe(H_2O)_6$ /Spie72, SpNZ76, SpDN76/ oder auch an organischen Fe-Komplexen /Zimm71/.

Liegt jedoch der niedrigsymmetrische Anteil des Ligandenfeldes in einer mit den höhersymmetrischen Anteilen vergleichbaren Größenordnung, muß die obengenannte Methode fehlschlagen. In diesem Fall kann keines der 14 unabhängigen Matrixelemente als a priori klein oder gleich Null betrachtet werden.

Einen Ausweg aus derartigen theoretischen Schwierigkeiten bietet der Spinhamiltonian (i. folg. "SpH"-) formalismus /Pryc50/: Bei niedriger Punktsymmetrie wird die durch Spinbahnkopplung bewirkte Aufhebung der Spinentartung für das Bahnsingulett in Störungsrechnung 2. Ordnung* behandelt.

Das Verhalten des elektronischen Grundzustands des Fe^{2+} in einem äußeren Magnetfeld H^{ext} wird dann beschrieben durch folgenden Spinhamiltonian /Abbl70/:

$$\mathcal{H}_S = D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E(S_x^2 - S_y^2) + \mu_B \sum_{p=x,y,z} g_p H_p^{ext} \cdot S_p \quad (4.1)$$

* Da Kristallfeldzustände zeitumkehrinvariant sind, verschwindet der Erwartungswert des Bahndrehimpulses L . Deshalb kann Störungsrechnung 1. Ordnung keinen Beitrag liefern.

Dabei bedeuten die S_p^2 ($p=x,y,z$) Spinoperatoren im $S=2$ -Unterraum, $g_p=g_{pp}$ die Hauptkomponenten des g -Tensors. Die Parameter D und E der Nullfeldaufspaltung enthalten in komprimierter Form die Information über das Ligandenfeld:

$$D = -\lambda^2 \left(\Lambda_{zz} - \frac{\Lambda_{xx} + \Lambda_{yy}}{2} \right) \quad (4.2a)$$

$$E = -\frac{1}{2}\lambda^2 (\Lambda_{xx} - \Lambda_{yy}) \quad (4.2b)$$

$$g_p = 2 - 2\lambda\Lambda_{pp} \quad (4.2c)$$

$$\text{mit } \Lambda_{pp} = \sum_{n=1}^4 \frac{|\langle 0 | L_p | n \rangle|^2}{\Delta_n} \quad (4.2d)$$

Hier ist λ die Spin-Bahn-Kopplungskonstante, Δ_n die positive Energiedifferenz zwischen dem Bahngrundzustand $|0\rangle$ und den höheren Bahnzuständen $|n\rangle$.

Als unabhängige Parameter enthält der SpH nur D , E , λ und g_z , denn g_x und g_y lassen sich ausdrücken durch

$$g_x = g_z - \frac{2}{\lambda}(D-E) \quad (4.3a)$$

$$g_y = g_z - \frac{2}{\lambda}(D+E) \quad (4.3b)$$

Die Spinoperatoren S_p , S_p^2 wirken auf die $2S+1=5$ Spinzustände. Ohne äußeres Magnetfeld enthält $\mathcal{H}_S$ keine linearen Terme in $\underline{S}$; für $S=2$ ist dann eine Diagonalisierung von Hand möglich. Die resultierenden Nullfeld-Eigenzustände in verschiedenen Spinbasen sowie die zugehörigen fünf Energieeigenwerte W_i ($i=1,\dots,5$) sind in der Literatur vielfach angegeben, z.B./ScFr64,Zimm73, Máck75/. Die W_i lauten explizit

$$W_1 = 2D\sqrt{1+3E^2/D^2} ; W_2 = 2D ; W_3 = -D+3E ; W_4 = -D-3E ; W_5 = -W_1 \quad (4.4)$$

Häufig betrachtete Spezialfälle sind (i) $|E| \ll |D|$ und (ii) $|E| \approx \frac{1}{3}|D|$. In beiden Fällen besteht das Spinquintett nach Spinbahnkopplung aus einem Dublett, welches je nach dem Vorzeichen von D weit über bzw. unter den restlichen drei Zuständen liegt. Durch Umbenennung der Koordinatenachsen läßt sich immer der Fall $|E| < \frac{1}{3}|D|$ erzielen /BoOw55/. Die Gesamtaufspaltung ist von der Größenordnung $4|D|$. Zahlenwerte liegen z.B. bei $< 10 \text{ cm}^{-1}$ für $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und bei $\approx 50 \text{ cm}^{-1}$ bei $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SiF}_6$.

4.2 Bestimmung des Spinhamiltonian für $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchte Komplexverbindung $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ordnet antiferromagnetisch bei $T_N = 1.1 \text{ K}$ /PiFr61, FrCS61, ScFr64/. Das entspricht einer Austauschwechselwirkung der energetischen Größenordnung $k_B T_N \approx 1 \text{ cm}^{-1}$ (k_B = Boltzmannkonstante). Diese ist wegen der Kleinheit von $|D|$ ($\lesssim 2 \text{ cm}^{-1}$) im SpH nicht vernachlässigbar. Bisherige Arten der Berücksichtigung der Austauschwechselwirkung bestanden in der Addition eines Terms $k_B T_N \langle \underline{S} \rangle \cdot \underline{S}$ /ScFr64/ zum SpH $\mathcal{H}_S$ oder in der Subtraktion eines über die Gesamtmagnetisierung abgeschätzten "Weißschen Molekularfeldes" vom äußeren Magnetfeld /Vog75/.

Ausgehend von der Struktur der Substanz wurde in der vorliegenden Arbeit eine Verfeinerung der Beschreibung versucht: $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ist monoklin mit zwei Fe-Plätzen pro Elementarzelle, welche durch eine C_2 -Drehung um die $\underline{b}'$ -Achse auseinander hervorgehen /PeGr59/. Wird ein äußeres Magnetfeld parallel oder senkrecht zu $\underline{b}'$ angelegt, so sind die beiden Fe-Plätze äquivalent. Bezeichnet man den am Fe-Platz (1) bzw. (2) induzierten thermisch gemittelten Spinerwartungswert mit $\langle \underline{S} \rangle$ bzw. $\langle \underline{S}_2 \rangle$, so gilt

$$\langle \underline{S}_2 \rangle = \begin{cases} C_{2b}, \langle \underline{S} \rangle & \text{für } \underline{H}^{\text{ext}} \parallel \underline{b}' \\ \sigma_{a',c'}, \langle \underline{S} \rangle & \text{" } \underline{H}^{\text{ext}} \parallel \underline{b}' \end{cases} \quad (4.5)$$

Dabei beschreibt C_{2b} , eine 180°-Drehung um $\underline{b}'$ und $\sigma_{a',c'}$, eine Spiegelung an der $a'c'$ -Ebene des Kristalls. Der Grund für (4.5) liegt in der nahezu parallelen Einstellung von Spin und äußerem Magnetfeld.

Der Einfluß der Austauschwechselwirkung wurde nun simuliert durch die Annahme zweier unabhängiger Konstanten h_1^w und h_2^w ("Weißsche Molekularfelder"). Dadurch sollte unterschiedliche Kopplung zugelassen werden zwischen gleichartigen Fe-Plätzen und zwischen zueinander gespiegelt liegenden*.

Als elektronischer SpH des Fe^{2+} wurde somit angesetzt:

$$\mathcal{H}_S = D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E(S_x^2 - S_y^2) + \mu_B \sum_P g_P H_P^{\text{ext}} S_P + (h_1^w \langle \underline{S} \rangle + h_2^w \langle \underline{S}_2 \rangle) \underline{S} \quad (4.6)$$

mit $D, E, \lambda, g_z, h_1^w, h_2^w$ als unabhängigen Parametern.

Für die Bestimmung von $\mathcal{H}_S$ aus Mössbauermessungen muß die Hyperfeinwechselwirkung $\mathcal{H}_{\text{hf}}$ (magnetischer + Quadrupolanteil) mit dem ^{57}Fe -Kern angesetzt werden:

$$\mathcal{H}_{\text{hf}} = \underline{S} \underline{A} \underline{I} - g_n \mu_K \underline{H}^{\text{ext}} \underline{I} + \mathcal{H}_Q =: \mathcal{H}_{\text{mhf}} + \mathcal{H}_Q \quad (4.7)$$

(g_n =Kern-g-Faktor, μ_K =Kernmagneton, $\underline{I}$ =Kernspin, $\underline{A}$ =Hyperfeintensor)

Wegen der unterschiedlichen Größenordnung von $\mathcal{H}_S$ und $\mathcal{H}_{\text{mhf}}$ ($\approx 10^3:1$) wird in der Praxis $\mathcal{H}_S$ vordagonalisiert. Durch thermische Mittelung** über die fünf Spinzustände wird hieraus ein Spinnerwartungswert $\langle \underline{S} \rangle$ erhalten, der als Konstante in

* In einer theoretischen Studie über die antiferromagnetische Phase der Substanz /Uryu64/ wird ein "four-sublattice-model" propagiert. Allerdings liegen auch dort nur zwei der verwendeten Austauschintegrale in der Größenordnung 1 cm^{-1} .

** schnelle Relaxation vorausgesetzt, was bei Fe^{2+} meist erfüllt ist

$\mathcal{H}_{\text{mhf}}$ eingesetzt wird. Der Hyperfeintensor $\underline{A}$ ist in der SpH-Näherung explizit angebbar; damit schreibt sich $\mathcal{H}_{\text{mhf}}$ als Zeemanwechselwirkung des Kernspins $\underline{I}$ mit einem effektiven Magnetfeld $\underline{H}^{\text{eff}}$ (vgl./AbB170,ZiSR74/):

$$\mathcal{H}_{\text{mhf}} = -g_n \mu_K \underline{I} \cdot \underline{H}^{\text{eff}} \quad \text{mit}$$

$$\underline{H}_p^{\text{eff}} = \underline{H}_p^{\text{ext}} + \sum_{q=x,y,z} \left[(h^C + (g_p - 2) h^L) \delta_{pq} + \frac{\alpha^2}{14} h^L l_{pq} \right] \langle s_q \rangle \quad (4.8)$$

Dabei sind:

(p=x,y,z)

h^C =Fermi-Kontakt-Konstante, die durch "Core-Polarisation" der s-Elektronen zum Magnetfeld am Kernort beiträgt; $h^L = 2\mu_B \langle r^{-3} \rangle_{3d}$ =Beitrag des Bahndrehimpulses der 3d-Elektronen, α^2 =Kovalenzparameter, $l_{pq} = \frac{1}{2} \langle 0 | L_p L_q + L_q L_p | 0 \rangle - \frac{1}{3} L(L+1)$ ein zum EFG-Tensor proportionaler Tensor, der die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen Hüllen- und Kernspin beschreibt. Man führt drei Eulerwinkel ψ, θ, ϕ ein, welche die Transformation vom EFG-HAS ins g-Tensor-HAS beschreiben.

In die Berechnung von $\underline{H}^{\text{eff}}$ nach dem SpH-Formalismus gehen somit insgesamt zwölf Variable ein:

$$D, E, \lambda, g_z, \alpha^2, h_1^w, h_2^w, h^C, h^L, \psi, \theta, \phi \quad (4.9)$$

In der vorliegenden Arbeit wurden diese 12 Parameter bestimmt in einem rechenzeitoptimierten Verfahren (s. Anhang B): Die aus den Einkristall-Mössbauerspektren ausgewerteten Beträge und Richtungen von $\underline{H}^{\text{eff}}$ (Fig. 2.9 und Fig. 2.10) wurden least-squares' angefitet. Die Fitprozedur konvergiert auf den SpH-Datensatz

$$\begin{aligned} D &= 1.45 \text{ cm}^{-1}, E = -0.58 \text{ cm}^{-1}, \lambda = -87 \text{ cm}^{-1}, g_z = 2.16, \alpha^2 = 0.95^*, \\ h_1^w &= -2.02 \text{ cm}^{-1}, h_2^w = -1.75 \text{ cm}^{-1}, h^C = -248 \text{ kOe}, h^L = 377 \text{ kOe}, \\ \psi &= 197^\circ, \theta = 92^\circ, \phi = 96^\circ \end{aligned} \quad (4.10)$$

* Der Kovalenzparameter α^2 wurde von Hand variiert.

Zum Vergleich die Werte für das freie Fe^{2+} -Ion: $h^C = -275$ kOe, $h^L = 565$ kOe /FrWa63/, $\lambda = -103$ cm^{-1} /Tree51/. Für die g-Tensor-komponenten folgt mit (4.3): $g_x = 2.18$, $g_y = 2.21$, $g_z = 2.16$.

Die Wiedergabe der experimentellen H^{eff} -Werte mit dem Datensatz (4.10) ist sehr befriedigend. Der Vergleich zwischen Theorie und Experiment ist in Fig. 4.2 dargestellt.

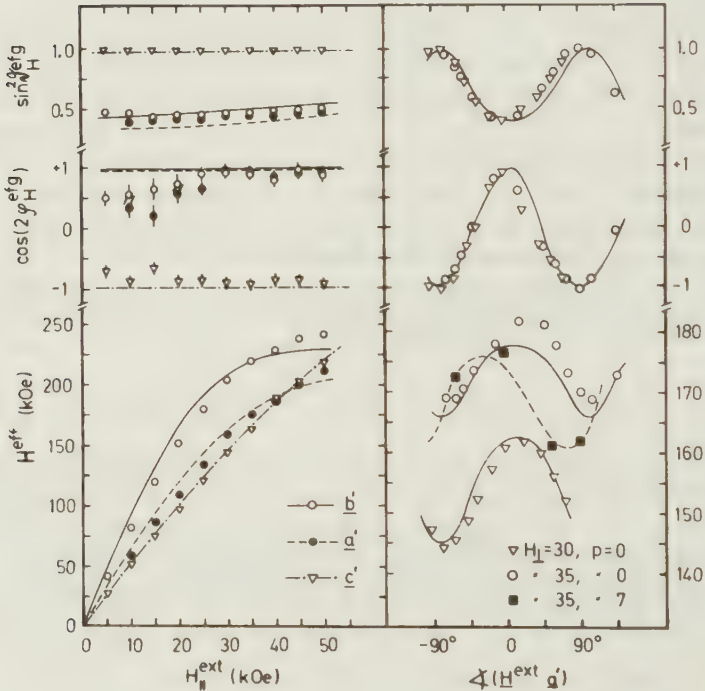


Fig.4.2: Vergleich der experimentellen H^{eff} -Werte (Beträge und Richtungen) mit den nach dem SpH (4.10) berechneten Werten. Die im rechten Teil der Figur gestrichelte Linie wurde nach dem SpH für $p=7$ kbar (Tab.4.1) berechnet.

Sämtliche Kurven im linken Teil der Fig. 4.2 sowie sämtliche durchgezogenen Kurven im rechten Teil wurden mit dem einzigen SpH (4.10) berechnet. Die durchschnittliche Abweichung pro Meßpunkt ist kleiner als 5% im Betrag und kleiner als 10° in der Richtung von H^{eff} . Die Übereinstimmung ist im Fall der Längsfeldmessungen für hohe Felder H^{ext} besser als für niedrige. Die Abweichungen zwischen Theorie und experimentellen Werten liegt einerseits deutlich außerhalb der Meßfehler: Die Genauigkeit der aus den Mössbauermessungen extrahierten Hyperfeinfeldere birgt noch Detailinformation, woran etwaige verfeinerte theoretische Modelle getestet werden können. Andererseits ist die Beschreibung der Messungen überraschend gut in Anbetracht der doch groben störungstheoretischen Behandlung des Problems.

Der SpH-Formalismus ist häufig dem Vorwurf ausgesetzt, lediglich einen parametrisierenden Theorie-Ersatz ohne physikalische Aussagekraft darzustellen. Deshalb seien im folgenden noch einige Argumente zur physikalischen "Vernünftigkeit" der SpH-Daten (4.10) angeführt.

- (i) Da unter dem Einfluß der Liganden sich die Elektronenhülle des Fe^{2+} "aufweitete", sollten die zum $\langle r^{-3} \rangle$ -Erwartungswert proportionalen Größen h^L und λ betragsmäßig kleiner sein als für das freie Fe^{2+} -Ion. Entsprechendes gilt für h^C , welches die s-Elektronendichte am Kernort enthält. Der SpH (4.10) gibt diesen Sachverhalt "automatisch" wieder.
- (ii) Aus Suszeptibilitätsmessungen an $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ /ScFr64/ war unter Zusatzannahmen über die Lage des lokalen g-Tensors eine Nullfeldaufspaltung des Bahngrundzustands ausgewertet worden. Diese ist in Fig. 4.3a dargestellt. Der Vergleich mit der in der vorliegenden Arbeit (aus 4.10 mit 4.4) erhaltenen Aufspaltung zeigt Übereinstimmung sowohl in der Gesamtaufspaltung (auf 10%) als auch im Charakteristikum eines energetisch tiefliegenden Spin-Dubletts.

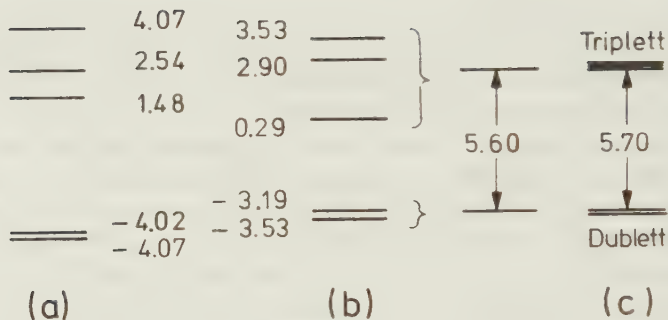


Fig. 4.3: Nullfeldaufspaltung des Bahngrundzustands des Fe^{2+} in $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ausgewertet aus drei verschiedenen physikalischen Meßmethoden: (a) magnet. Suszeptibilitätsmessungen, (b) Einkristall-Mössbauermessungen (Eigenresultat), (c) spezifische Wärmemessung. Die Energien sind in cm^{-1} angegeben.

- (iii) Aus Messungen der spezifischen Wärme an der Substanz wurde in /FrCS61, RaFr72/ folgende Information erhalten: Die fünf Spinzustände nach Spinbahnkopplung gruppieren sich in ein tieferliegendes Dublett und in ein höherliegendes Triplet, dessen Aufspaltung nicht genau ausgewertet werden konnte. Jedoch konnte die Energiedifferenz zwischen den "Schwerpunkten" von Triplet und Dublett zu 5.7 cm^{-1} bestimmt werden (Fig. 4.3c). Diese Zahl wird von dem SpH der vorliegenden Arbeit nahezu exakt reproduziert.
- (iv) In Kap. 2.4 wurde aus einer qualitativen Diskussion der Spektren und der Hyperfeinparameter im Fall $\underline{H}^{\text{ext}} \parallel \underline{c}'$ eine g-Tensor-HA in der Nähe der Kristallachse $\underline{c}'$ erwartet. Der SpH (4.10) gibt diesen Sachverhalt ebenfalls "automatisch" wieder: Die z-Achse des g-Tensors schließt mit der z-Achse $\underline{e}_z$ des EFG einen Winkel $\Theta=92^\circ$ ein. Andererseits ist $\angle(\underline{c}', \underline{e}_z)=85^\circ$. Insgesamt fallen bei geeigneter Benennung der Achsen die HAS von g-Tensor und EFG innerhalb 20° zusammen.

- (v) Die Austauschwechselwirkung hat erwartungsgemäß negatives Vorzeichen (entspricht antiferromagnetischer Kopplung). Auch die Zahlenwerte liegen in der Größenordnung von $k_B T_N$.

Noch eine Bemerkung zur Angabe von Fehlern. Infolge der im Sinne einer χ^2 -Analyse unzureichenden Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment bereitet die Angabe von statistischen Fehlern an den SpH-Daten in (4.10) Schwierigkeiten. Nimmt man als Kriterium für die "zulässige" Schwankung eines Parameters den Variationsbereich an, innerhalb dessen keine optisch merkbare Verschlechterung der Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment (Fig. 4.2) eintritt, so gelangt man zu folgenden Fehlerabschätzungen:

$$\begin{aligned} \Delta D &\approx 0.02 \text{ cm}^{-1}, \quad \Delta E \approx 0.02 \text{ cm}^{-1}, \quad \Delta \lambda \approx 3 \text{ cm}^{-1}, \quad \Delta g_z \approx 0.01 \text{ cm}^{-1} \\ \Delta \alpha^2 &\approx 0.03, \quad \Delta h_1^w \approx 0.05 \text{ cm}^{-1}, \quad \Delta h_2^w \approx 0.05 \text{ cm}^{-1}, \quad \Delta h^c \approx 3 \text{ kOe}, \\ \Delta h^L &\approx 5 \text{ kOe}, \quad \Delta \psi \approx 5^\circ, \quad \Delta \theta \approx 2^\circ, \quad \Delta \phi \approx 5^\circ. \end{aligned} \quad (4.11)$$

Dabei sind Korrelationen zwischen den Parametern untereinander noch unberücksichtigt.

4.3 Verhalten bei Anlegen äußeren Drucks

Über das Verhalten der Spinhamiltonian (SpH)-Parameter bei Anlegen eines äußeren Drucks ist in der Einleitung (Kap.1) eine Hypothese ausgesprochen worden, welche als wesentliche Motivation zur Durchführung von Druckexperimenten an $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ diente. Es galt zu testen, ob analog zum $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6$ - auch der $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2$ -Komplex physikalische Eigenschaften besitzt, die unabhängig sind von Gitterverzerrungen, die sich also insbesondere bei Anlegen eines Drucks von einigen Kilobar nicht ändern (speziell die Spinbahn-Kopplungskonstante λ , die Fermi-Kontaktwechselwirkung h^c , der Kovalenzparameter α^2 und der in h^L eingehende $\langle r^{-3} \rangle$ -Erwartungswert der 3d-Elektronen).

Die obige Annahme konnte bestätigt werden. Bei festgehaltenen Zahlenwerten für λ , α^2 , h^c und h^L wurden die effektiven Magnetfeldwerte H^{eff} aus der Serie der Druckmessungen mit den verbleibenden SpH-Parametern angefitet. Der resultierende Datensatz ist in Tab. 4.1 im Vergleich zu den $p=0$ -Daten (4.10) angegeben. Die Beschreibung der experimentellen Werte ist gut, vgl. die gestrichelte Linie im rechten Teil der Fig.4.2 relativ zu den schwarzen Quadraten.

	λ	α^2	h^c	h^L
p=0	-87cm ⁻¹	0.95	-248kOe	377kOe
p=7kbar				

	D	E	g_z	ψ	θ	ϕ	h_1^w	h_2^w
p=0	1.45	-0.58	2.16	197	92	96	-2.02	-1.75
p=7kbar	1.44	-0.62	2.17	196	87	100	-1.88	-1.60
Fehler	0.02	0.02	0.01	5	2	5	0.05	0.05

Tab.4.1: Vergleich der SpH-Datensätze ohne und mit angelegtem Druck. Die Maßeinheiten an den Zahlen sind mit den entsprechenden in (4.10) identisch. Fehlerangaben wie (4.11)

Aufgrund des obigen Resultats besteht der Einfluß eines äußeren Drucks von ≈ 7 kbar auf den elektronischen Grundzustand des Fe^{2+} -Ions in $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in folgendem:

- (i) leichte Verdrehung der z-Achse des g-Tensors um ca. $5 \pm 3^\circ$. (Änderung in Θ). Die Winkel ψ und ϕ bleiben innerhalb der abgeschätzten Fehler unverändert.
- (ii) Vergrößerung der Nullfeldaufspaltung des Bahngrundzustands um ca. 2% (total) bei Verkleinerung des Energieabstands zwischen den beiden tiefsten Spinzuständen (s. Fig. 4.3). Letzteres weist auf ein unter Druck höher-symmetrisches (axialeres) Ligandenfeld hin.

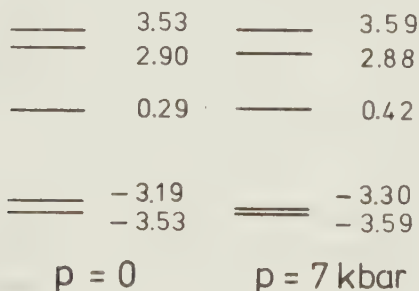


Fig.4.3: Vergleich der Nullfeldaufspaltungen des Bahngrundzustands des Fe^{2+} in $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ohne und mit angelegtem Druck von ≈ 7 kbar (in cm^{-1})

- (iii) Der g-Tensor ($g_z=2.17$; $g_x=2.19$; $g_y=2.21$) ist unter Druck isotroper als ohne angelegten Druck (2.16; 2.18; 2.21). Die g-Faktoren sind dabei im Mittel vergrößert. Nimmt man an, daß der Druckeffekt im wesentlichen in einer Verschiebung von Ligandenfeld-Energien innerhalb des ^5D besteht,

so läßt sich mit den Überlegungen aus Anhang C eine "mittlere relative Energieverschiebung" δ/Δ aus der Änderung der g-Faktoren abschätzen:

$$g_p' - g_p = -(g_p - 2) \frac{\delta}{\Delta} \quad (4.12)$$

wobei g_p' der jeweilige unter Druck geänderte Wert ist. Einsetzen der Zahlenwerte ergibt δ/Δ in der Größenordnung -5%. Dies bedeutet für eine Ligandenfeldaufspaltung von $\approx 10^3 \text{ cm}^{-1}$ eine Absenkung um ca. 50 cm^{-1} und weist so erneut auf ein unter Druck höhersymmetrisches Ligandenfeld hin.

- (iv) Die Quadrupolaufspaltung wurde in 7 kbar als um 1% reduziert gefunden (s. Fig. 2.8). In der Ligandenfeldtheorie ist die Quadrupolaufspaltung proportional zum "Ingalls-Faktor" $F(\Delta, \lambda, T)$, der für verschiedene Ligandenfeldaufspaltungen geplottet ist /Inga64/. Hieraus entnimmt man für den Fall eines Bahnsingulett, daß eine Reduktion der Quadrupolaufspaltung verträglich ist mit einer Verminderung von Ligandenfeld-Energieaufspaltungen.

Somit liegen mit (ii), (iii) und (iv) drei Hinweise vor auf eine unter Druck höhersymmetrische Konfiguration des Fe^{2+} -Ions in der untersuchten Substanz. Zwar ist keines der Einzelresultate für sich genommen absolut signifikant, doch ist bemerkenswert, daß die drei Fakten unabhängig voneinander die gleiche Tendenz wiedergeben.

- (v) Der zahlenmäßig stärkste Druckeffekt besteht in der Reduktion der Austauschwechselwirkung um $-7\% (h_1^w)$ bzw. $-9\% (h_2^w)$. Eine Interpretation dieses Resultats wird versucht anhand von Strukturdaten der untersuchten Substanz. Die präziseste Strukturbestimmung an $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ stammt aus Neutronenbeugungsmessungen /VeHK72/. Diese können gegenüber Röntgendiffraktionsmessungen /PeGr59, MeMe72/ auch Aussagen über die Lage der Protonen liefern. Die näherungsweise oktaedrischen, nach außen elektrisch neutralen $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2$ -Moleküle (Fig. 4.4) sind im Kristall durch Wasserstoffbrücken

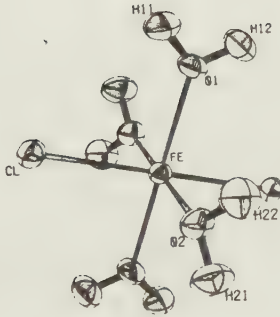


Fig. 4.4:

Die Koordination des Fe^{2+} in $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Eingezeichnet sind "thermische Ellipsoide", welche 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit einschließen (aus /VeHK72/)

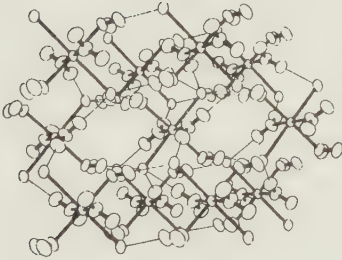


Fig. 4.5:

Packungsdiagramm der Struktur von $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, entlang der c' -Achse betrachtet. b' zeigt nach oben (aus /VeHK72/)

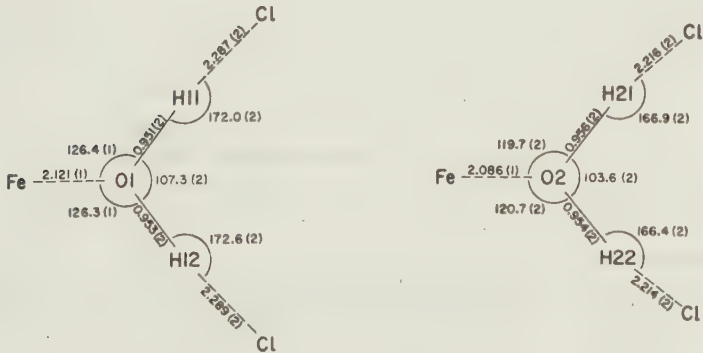


Fig. 4.6: Wasserstoffbrücken-Bindungen in $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Eingetragen sind Atomabstände (in Å) und Bindungswinkel (in °). Aus /VeHK72/

untereinander verbunden (Fig. 4.5), welche jeweils ein Sauerstoffatom eines Oktaeders mit zwei Chloratomen aus zwei benachbarten Oktaedern verbinden (Fig. 4.6). Ebenfalls in Fig. 4.6 sind diese H-Brücken mit charakteristischen Abständen und Bindungswinkeln gezeigt. Die Atomabstände Fe-O und Fe-Cl innerhalb eines Oktaeders sind mit ca. 2 Å wesentlich geringer als die Abstände O-H-Cl zwischen benachbarten Oktaedern (ca. 3 Å). Ein derartiger Sachverhalt ist typisch für Molekulkristalle.

Es ist somit zu erwarten, daß sich unter von außen angelegtem Druck zunächst nicht die Mikrostruktur und Topologie der Einzeloktaeder verändert, sondern die Oktaeder als Ganze sich gegeneinander verschieben.

Nun zur Auswirkung auf die Austauschwechselwirkung. Die antiferromagnetische Kopplung der Fe^{2+} -Ionen in der Substanz ist vom Charakter eines "Superaustauschs" Fe-O-H-Cl-Fe über drei beteiligte Zwischenatome. Die Größe des Austauschintegrals hängt dabei empfindlich von der Geometrie der "Kette" zwischen den Fe^{2+} -Ionen ab. Insbesondere ist für maximalen Überlapp der Atomwellenfunktionen eine möglichst gestreckte (180°) Atomanordnung O-H-Cl erforderlich, die in der ungedrückten Substanz in etwa vorliegt (s. Fig. 4.6).

Aufgrund obiger Argumentation könnte die beobachtete Schwächung der Austauschwechselwirkung unter angelegtem Druck durch eine Änderung der H-Brücken-Geometrie ("Abknicken") verursacht sein.

Dieses Phänomen entspricht der kürzlich erstmals an einem Ferroelektrikum beobachteten Verkleinerung des über H-Brücken vermittelten Austauschintegrals /GaZr78/ unter äußerem Druck bis 9 kbar.

5. Schlußbemerkung und Vorschlag eines Auswerteverfahrens

In der vorliegenden Arbeit konnte über die Bestimmung des Spinhamiltonian eine Reihe von Aussagen gewonnen werden über den elektronischen Grundzustand des Fe^{2+} in der hexakoordinierten Komplexverbindung $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Die Resultate dieser Mössbaueruntersuchungen sind in Einklang mit Messungen der magnetischen Suszeptibilität und der spezifischen Wärme. Aus der Kleinheit der Nullfeldaufspaltung des Bahngrundzustands ($< 10\text{cm}^{-1}$) werden die Ligandenfeldaufspaltungen zu den höherliegenden Bahnzuständen als groß ($\geq 10^3\text{cm}^{-1}$), das Ligandenfeld am Fe^{2+} -Ion somit als sehr niedrigsymmetrisch identifiziert. Die verwendete störungstheoretische Beschreibung des Ligandenfeldes im Rahmen des Spinhamiltonian-Formalismus rechtfertigt sich dadurch nachträglich selbst.

Aus den Änderungen der Hyperfeinparameter ΔE_Q und H^{eff} unter einem von außen angelegten Druck bei 4,2K konnte auf eine Verkleinerung der Ligandenfeldaufspaltung und damit auf eine unter Druck herrschende höhersymmetrische Konfiguration geschlossen werden. Die Erklärbarkeit der Druckmessungen mit unveränderten Werten für λ, α^1, h^C und $\langle r_{3d}^{-3} \rangle$ und einer reduzierten Austauschwechselwirkung kann als Folge einer relativ leichten Verschiebbarkeit der $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2$ -Oktaeder gegeneinander, bei hoher "innerer" Stabilität gegenüber Deformation, gedeutet werden.

Trotz der obigen Resultate war die Untersuchung der konkreten Substanz nicht das alleinige Ziel der vorliegenden Arbeit. Wegen seiner relativ angenehmen experimentellen Handhabbarkeit und seines einfachen Kristallbaus sollte das $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ als Modells substanz dienen für vorwiegend methodologische Aufgabenstellungen:

Erstens wurde die Realisierbarkeit von Druckmessungen an kristallwasserhaltigen Einkristallproben bei tiefen Temperaturen in äußeren Magnetfeldern erprobt.

Zweitens dient die Serie der aufgenommenen Einkristallspektren als Testobjekt für ein Fitprogramm. Dessen Ziel bestand in einer möglichst standardisierbaren direkten Bestimmung der Hyperfeinparameter EFG und $\underline{H}^{eff}$ durch exakte Berechnung des Mössbauer-Absorptionswirkungsquerschnitts unter Berücksichtigung von Polarisations- und Schichtdickeneffekten. Die Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen Spektren ist trotz der geringen Anzahl von Fitparametern (sowie angebbaren vereinfachenden Annahmen zur Magnetfeld-Unabhängigkeit des EFG) sehr gut mit χ^2 -Werten nahe 1.

Drittens wurde die Leistungsfähigkeit eines einfachen Spinhamiltonian-Formalismus demonstriert anhand der Beschreibung innerer Magnetfelder am Fe-Kernort im Falle niedriger lokaler Symmetrie des Ligandenfeldes am Fe^{2+} -Ion. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist zwar im Sinne einer χ^2 -Analyse unzureichend; dennoch ist die Genauigkeit im Mittel besser als 5%. Jede derzeit existierende "bessere" Theorie benötigt eine wesentlich größere Anzahl freier Parameter.

Die in der Literatur übliche - vorwiegend auf Pulver-Mössbauerspektren angewandte - halb quantitative, halb intuitive Auswertung der Spinhamiltonian Parameter durch Simulation einer großen Anzahl von Spektren und Auswahl nach Kriterien optisch guter Übereinstimmung, wird in der vorliegenden Arbeit vermieden. Durch Bereitstellung hinreichend vieler experimenteller Daten gelingt ein unmittelbarer least-squares'-Fit des Spinhamiltonian.

Die hier angewandte Methode zur Bestimmung des Fe^{2+} -Spinhamiltonian aus Einkristall-Mössbauermessungen wird als zweistufiges zeitökonomisches Auswerteverfahren, mit den Hyperfeinparametern EFG und $\underline{H}^{eff}$ als Nahtstelle, vorgeschlagen. Ein Fit des Spinhamiltonian unmittelbar an die "rohen" Mössbauerspektren ist nicht ratsam: sowohl wegen der Größenordnung der benötigten Rechenzeit als auch wegen der stets nur auf

einige Prozent genauen störungstheoretischen Beschreibung. Es empfiehlt sich stattdessen die Bestimmung von EFG und $\underline{H}^{\text{eff}}$ aus den Spektren mit Hilfe der beschriebenen Fitprozedur unter Berücksichtigung von Polarisations- und Schichtdickeneffekten. Infolge deren hoher Genauigkeit in der Spektrenwiedergabe ist damit Information nicht verlorengegangen, sondern lediglich verdichtet. Die so bestimmten $\underline{H}^{\text{eff}}$ -Werte können im anschließenden zweiten Schritt im Rahmen des Spinhamiltonian-Formalismus angefittet werden. Das Verfahren (s. auch Fig.5.1) bietet außerdem den Vorteil, daß das verwendete ligandenfeldtheoretische Modell leicht gegen ein anderes austauschbar ist, da der Anschluß an die eigentliche Mössbauerprozedur nicht mehr neu geleistet werden muß.

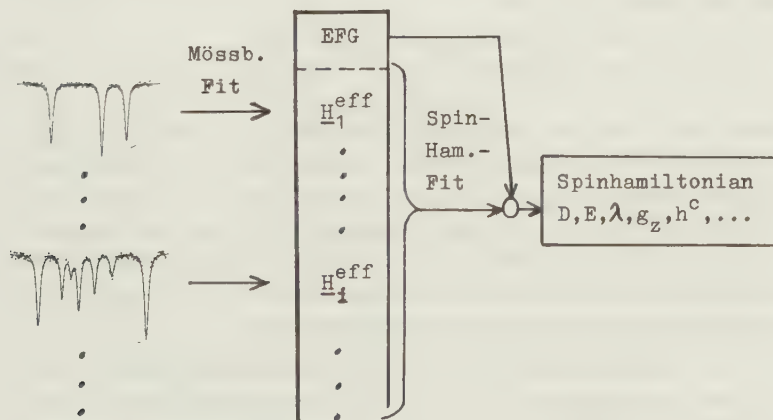


Fig.5.1: Schema eines zweistufigen Verfahrens zur Auswertung des Spinhamiltonian aus Einkristall-Mössbauerspektren.

Anhang A: Schema der Fitprozedur zur Bestimmung von Hyperfeinparametern aus Einkristall-Mössbauerspektren

Das theoretische ^{57}Fe -Mössbauerspektrum $Z(v)$ wird in der vorliegenden Arbeit berechnet nach (vgl. /Wege64/)

$$Z(v) = 1 - f_Q + f_Q \int_{-\infty}^{\infty} Q(v-E) \cdot A(E) dE \quad (A1)$$

wobei $Z(v)$ die auf 1 normierte Transmission bei der Geschwindigkeit v bedeutet, $Q(x) = \frac{1}{4} \Gamma_Q^2 / (x^2 + \frac{1}{4} \Gamma_Q^2)$ das Emissionsspektrum der Quelle mit der Linienbreite Γ_Q , und $A(E)$ das Absorptionsspektrum des Einkristall-Absorbers, welches im allgemeinen Fall aus acht Linien besteht. Für unpolarisiert einfallende Quellenstrahlung des Wellenvektors k gilt nach Durchlaufen der Absorberdicke z /BlKi68/:

$$A(E) = \frac{1}{2} \text{Sp}(e^{inkz} \cdot e^{-in^*kz}) \quad (A2)$$

Dabei ist n die 2×2 -Matrix des i.a. komplexen Brechungsindex in der Nähe der Resonanzenergien. Sp bedeutet die Operation der Spurbildung. Die Berechnung von $A(E)$ unter gleichzeitiger Berücksichtigung der unterschiedlichen Polarisation der Mössbauerübergänge läßt sich geschlossen durchführen durch Kombination des Spieringschen Intensitätsmatrix-Formalismus /Spie77a/ mit dem Blume-Kistner-Formalismus /BlKi68/:

- (i) Für gegebenes $n = (n_{ik})_{i,k=1,2}$ gehen Blume&Kistner aus von der Poincaré-Darstellung von n (Entwicklung von n nach Paulimatrizen). Damit erhält man den kompakten und computerfreundlichen Ausdruck für das Absorptionsspektrum:

$$A(E) = \cos^2 r + \sinh^2 s + \frac{b \cdot b^*}{r^2 + s^2} (\sin^2 r + \sinh^2 s) \quad (A3)$$

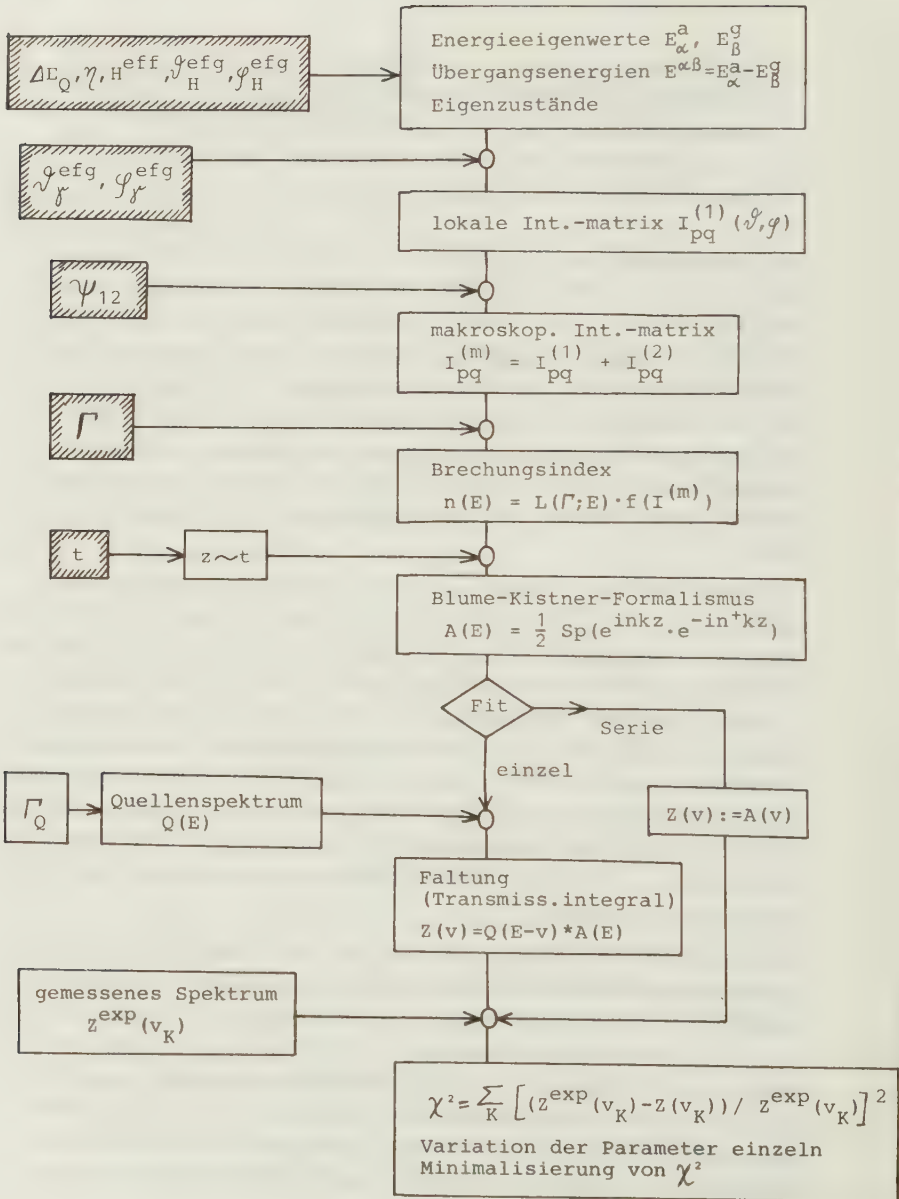
wobei r, s und die drei Komponenten eines komplexen Vektors $\underline{b}$ einfache Linearkombinationen der Elemente n_{ik} enthalten.

- (ii) Der Intensitätsmatrix-Formalismus /Spie77a/ erlaubt die Berechnung des Brechungsindex (n_{jk}) über die lokalen Intensitätsmatrizen $I^{(1)}$ und $I^{(2)}$ der beiden Fe-Plätze in einem monoklinen Kristall wie $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ausführlich beschrieben in /Spie78, Kap.3 und 4/).

Das Flußdiagramm am Ende dieses Abschnitts veranschaulicht die Struktur des Fitprogramms zur Berechnung von Einkristall-Mössbauerspektren und deren Anpassung an gemessene Spektren. Die Bestimmung der Parameter geschieht durch sukzessive unabhängige Variation mit jeweils einzelner χ^2 -Minimierung. Bei der Variation wird aus Rechenzeitgründen jeweils genau die Stelle im Programm angesprungen, an welcher der gerade variierte Parameter erstmals in den Rechengang eingeht. Die schraffierten Felder im Flußdiagramm enthalten die Fitparameter.

Zur Bedeutung der Größen: a, g unterscheiden angeregten und Grundzustand des ^{57}Fe -Kerns, $\alpha=1, \dots, 4$, $\beta=1, 2$, $p, q=-1, 0, 1$ sind Indizes. t =effektive Dicke des Absorbers, $E^{\alpha\beta}$ =Übergangsenergien im Absorber, $L^{\alpha\beta}(\Gamma, E) = \frac{1}{4} \Gamma^2 / ((E^{\alpha\beta} - E)^2 + \frac{1}{4} \Gamma^2)$ ist der zugehörige Lorentzfaktor, Γ =Linienbreite des Übergangs, v =Geschwindigkeit, v_K =die dem Kanal K im experimentellen Spektrum entsprechende Geschwindigkeit, $\Delta z^{\text{exp}}(v_K)$ =statistischer Fehler an der relativen Transmission z im Kanal K. ψ_{12} ist eine zusätzlich zu den Hyperfeinparametern auftretende Variable, welche für monokline Kristalle die relative Verdrehung der EFG-HAS beider Fe-Plätze beschreibt /SpHV78/.

Bemerkung zu dem im Flußdiagramm mit "Fit" bezeichneten switch: Aus Rechenzeitgründen mußte die Faltungsprozedur beim Fit von Spektren-Serien übersprungen werden; stattdessen wurde das jeweilige Absorptionsspektrum $A(E)$ direkt an die Meßpunkte angefitet. Zur Kontrolle des so entstehenden systematischen Fehlers wurden einzelne herausgegriffene Spektren mit dem kompletten Transmissionsintegral angefitet. Die Änderungen in den Hyperfeinparametern ergaben sich als innerhalb der Meßfehler vernachlässigbar.



Anhang B: Schema der Fitprozedur zur Bestimmung des Spin-Hamiltonian aus Hyperfeinfeldwerten

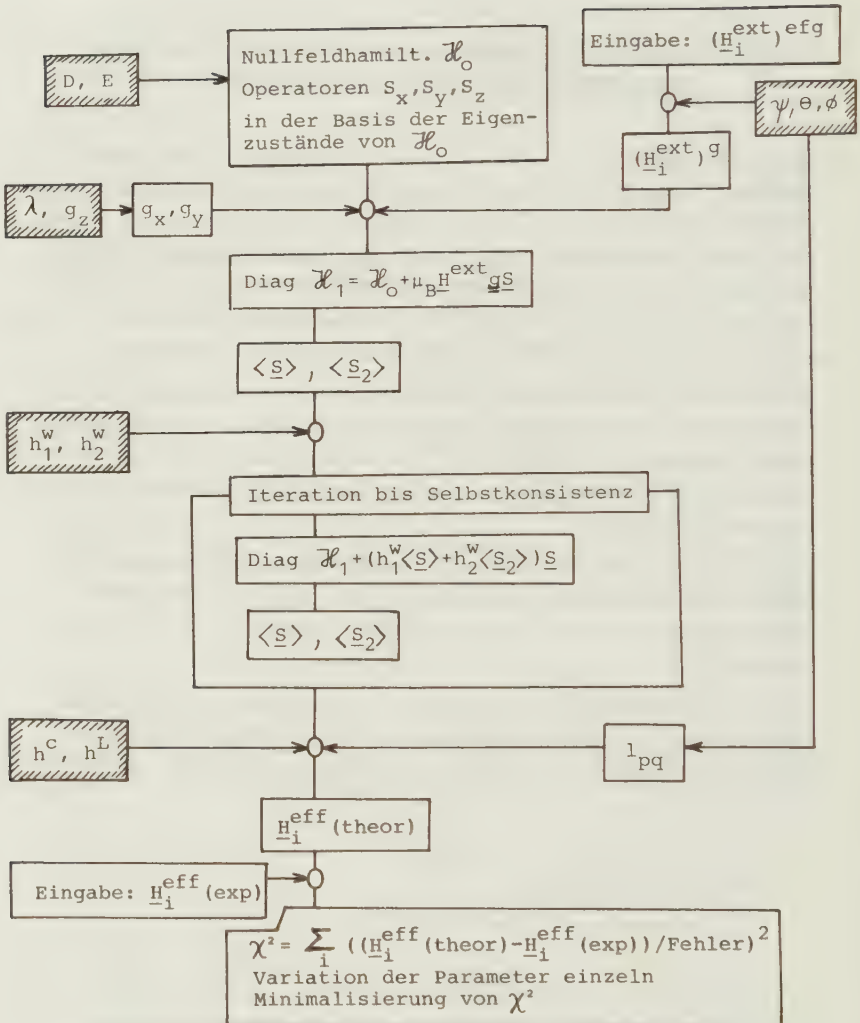
Das rechenzeitsparende Prinzip des Mössbauer-Fitprogramms (Anhang A) wurde für den Fit des Spinhamiltonian an eine Serie von Hyperfeinfeldern H_i^{eff} übernommen: Wiederum wird bei Variation eines Parameters nur jeweils die Stelle im Programm angesprungen, an der er erstmals in Erscheinung tritt. So wird z.B. bei Variation von h^C und h^L die zeitaufwendige Diagonalisierungsprozedur für die 5×5 -Matrix des Spinkuintetts vermieden.

Im folgenden Flußdiagramm bezeichnet "Diag" eben diese Diagonalisierung. Die schraffierten Felder enthalten die Fitparameter. Der Index i durchläuft die Anzahl der gemessenen Spektren, aus denen die H_i^{eff} mit Hilfe des Mössbauer-Fitprogramms ausgewertet wurden.

Hochgestellte Indizes g bzw. efg bezeichnen das Koordinatensystem, in welchem die Komponenten der auftretenden Vektorgößen berechnet sind. Alle übrigen Größen sind wie in Kap. 4 definiert.

Zum Rechenzeitbedarf*: Ein kompletter Durchlauf (Iterationsschritt) mit Variation sämtlicher 11 Parameter, bei Fit an 24 Meßwertetripel $(H_i^{\text{eff}}, \mathcal{V}_i, \mathcal{J}_i)$, benötigt ca. 5 sec CPU-Zeit.

* an der Telefunken TR 440 des Regionalen Rechenzentrums (RRZE) Erlangen. Programmiersprache ALGOL 60.



Anhang C: Beweis der "Zusatzinformation" aus Druckmessungen

In der vorliegenden Arbeit ist gezeigt worden, daß die unter angelegtem Druck aufgenommenen Mössbauerspektren erklärbar sind unter der Annahme der Druckunabhängigkeit gewisser für den $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2$ charakteristischer Spinhamiltonian-Parameter. Dieser Sachverhalt kann grundsätzlich benutzt werden zur Gewinnung von Zusatzinformation über die ungedrückte Substanz aus Druckmessungen. Durchzuführen wäre hierzu eine gleichzeitige Auswertung von Spektren in Drucken $p=0$ und $p \neq 0$. Vorteilhaft ist dabei, daß bei Messungen für mehrere Druckwerte (z.B. $p=4,8,12,\dots$ kbar) die Anzahl unbekannter Parameter unterproportional mit der Anzahl der unterschiedlichen Drucke ansteigt.

Im folgenden wird am Beispiel der Größen h^C und h^L explizit gezeigt, daß eine Messung des Hyperfeinfeldes $\underline{H}^{\text{eff}}$ mit und ohne angelegten Druck unter sonst gleichen experimentellen Bedingungen ($\underline{H}^{\text{ext}}$, Temperatur, Versuchsgeometrie etc.) zu voneinander linear unabhängigen Bedingungsgleichungen führt.

Als Voraussetzungen über das Verhalten des Fe^{2+} -Ions in der Komplexverbindung bei Anlegen eines nicht zu hohen äußeren Drucks sollen gelten:

- (i) Es gibt Spinhamiltonian-Parameter, welche unabhängig sind vom angelegten Druck. Dazu sollen die Fermi-Kontaktkonstante h^C und die zum $\langle r^{-3} \rangle$ -Erwartungswert proportionale Größe h^L gehören.
- (ii) Der Druckeffekt bestehe in einer geringen Verschiebung der Kristallfeld-Energieaufspaltungen Δ_n zwischen dem Bahngrundzustand $|0\rangle$ und den höheren Bahnzuständen $|n\rangle$ ($n=1,\dots,4$): $\Delta'_n = \Delta_n + \delta_n$ mit $\delta_n / \Delta_n \ll 1$. Mit einem Strich gekennzeichnet seien stets die unter Druck geänderten Größen.

Als dem Experiment zugängliche Meßgröße sei das innere Magnetfeld am ^{57}Fe -Kernort gewählt: $\underline{H}^{\text{int}} = \underline{H}^{\text{eff}} - \underline{H}^{\text{ext}}$. Ohne und mit äußerem Druck lauten dann die Beziehungen für die jeweils p-te Komponente von $\underline{H}^{\text{int}}$ in der Spinhamiltonian-Näherung /AbB170,ZiSR74/:

$$H_p^{\text{int}} = \langle s_p \rangle h^C + \sum_q \left[(g_p - 2) \delta_{pq} + \frac{\alpha^2}{14} l_{pq} \right] \langle s_q \rangle h^L \quad (\text{C1a})$$

$$H_p^{\text{int}'} = \langle s_p' \rangle h^C + \sum_q \left[(g_p' - 2) \delta_{pq} + \frac{\alpha^2}{14} l'_{pq} \right] \langle s_q \rangle h^L \quad (\text{C1b})$$

$$(p, q = x, y, z)$$

Die lineare Unabhängigkeit der beiden Gleichungen (C1a,b) wird ersichtlich bei Bildung der Koeffizientendeterminante Det zu h^C und h^L :

$$\begin{aligned} \text{Det} = & \langle s_p \rangle \sum_q \left[(g_p' - 2) \delta_{pq} + \frac{\alpha^2}{14} l'_{pq} \right] \langle s_q' \rangle - \\ & - \langle s_p' \rangle \sum_q \left[(g_p - 2) \delta_{pq} + \frac{\alpha^2}{14} l_{pq} \right] \langle s_q \rangle \end{aligned} \quad (\text{C2})$$

bzw. umgeformt:

$$\text{Det} = \langle s_p \rangle \langle s_p' \rangle (g_p' - g_p) + \frac{\alpha^2}{14} \left(\langle s_p \rangle \sum_q \langle s_q' \rangle l'_{pq} - \langle s_p' \rangle \sum_q \langle s_q \rangle l_{pq} \right) \quad (\text{C3})$$

Die Änderung der Größen g_p wie auch l_{pq} unter Druck ist von gleicher Größenordnung, und zwar der der relativen Verschiebung δ_n / Δ_n der Ligandenfeld-Energieaufspaltungen. Der Vorfaktor $\alpha^2/14$ (wobei $\alpha^2 \ll 1$) sorgt dafür, daß der zweite Term in (C3) gegenüber dem ersten vernachlässigbar ist; damit ist i.a.

$$\text{Det} \approx \langle s_p \rangle \langle s_p' \rangle (g_p' - g_p) \neq 0 \quad (\text{C4})$$

q.e.d.

Zur Abschätzung der Größenordnung: In äußeren Magnetfeldern von einigen -zig kOe sind die Spinerwartungswerte $\langle \underline{S} \rangle$ bzw. $\langle \underline{S}' \rangle$ betragsmäßig von der Größenordnung Eins. Für die g-Tensor-Komponente g_p gilt (vgl. Gl. 4.2c,d):

$$g_p^{(')} - 2 = -2\lambda \Lambda_{pp}^{(')} \quad \text{mit} \quad (C5a)$$

$$\Lambda_{pp}^{(')} = \sum_n \frac{\langle 0 | L_p | n \rangle^2}{\Delta_n + \delta_n} = \sum_n \frac{\langle 0 | L_p | n \rangle^2}{\Delta_n} \left(1 - \frac{\delta_n}{\Delta_n}\right) = \Lambda_{pp} \left(1 - \frac{\delta}{\Delta}\right) \quad (C5b)$$

Hier wurde eine "mittlere relative Energieverschiebung" δ/Δ eingeführt.

Da größenordnungsmäßig $g_p - 2 = 0.2$ gilt, folgt

$$g_p' - g_p = -(g_p - 2) \frac{\delta}{\Delta} \approx -0.2 \frac{\delta}{\Delta} \quad (C6)$$

Eine Vergrößerung von g-Faktoren läßt somit auf eine Reduktion der Ligandenfeldaufspaltung schließen und umgekehrt.

Literaturverzeichnis

- /AbB170/ A. Abragam, B. Bleaney, Electron Para-
magnetic Resonance of Transition Ions,
Oxford 1970
- /Amer76/ Technical Bulletin of The Radiochemical
Centre, Amersham 1976
- /AxHH70/ R.C. Axtmann, Y. Hazony, J.W. Hurley,
J. Chem. Phys. 52 (1970), 3309
- /Ball62/ C.J. Ballhausen, Introduction to Ligand
Field Theory, New York-London 1962
- /BaVa75/ D.B. Balashov, V.S. Vartanov, Instrum &
Exp. Techn. (USA) 17 (1975), 867
- /BlKi68/ M. Blume, O.C. Kistner, Phys.Rev. 171
(1968), 417
- /BoOw55/ K.D. Bowers, J. Owen, Rep. Progr. Phys.
18 (1955), 304
- /CoTr67/ R.L. Collins, J.C. Travis, Mössb. Effect
Methodology (Ed. I. Gruverman) 3 (1967), 123
- /FrCS62/ S.A. Friedberg, A.F. Cohen, J.H. Schelleng,
J. Phys. Soc. Japan 17 (1962), 515
- /FrSc64/ S.A. Friedberg, J.T. Schriempf, J.Appl.
Phys. 35 (1964), 1000
- /FrWa63/ A.J. Freeman, R.E. Watson, Phys.Rev. 131
(1963), 2566
- /FuNa72/ G. Fujii, H. Nagano, Jap. J. Appl. Phys. 11
(1972), 1347
- /GaZR78/ O.F. Gataulin, M.M. Zaripov,
Yu. M. Ryzhmanov, JETP Lett. 27 (1978), 15

- /Hösl73/ S. Hösl, Diplomarbeit, Erlangen 1973
- /HoGG68/ R.M. Housley, U. Gonser, R.W. Grant,
Phys. Rev. 20 (1968), 1279
- /Imbe64/ P. Imbert, Phys. Lett. 8 (1964), 95
- /ImMV73/ P. Imbert, Y. Macheteau, F. Varret,
J. de Phys. (France) 34 (1973), 49
- /Inga64/ R. Ingalls, Phys. Rev. 133 (1964) A787
- /John68/ C.E. Johnson, in: Hyperfine Structure and
Nucl. Rad., North-Holland, Amsterdam 1968
- /KaPV75/ E.V. Kapitanov, V.N. Panyushkin,
L.F. Vereshchagin, E.N. Yakovlev,
V.I. Novokshonov, V.V. Evdokimova,
High Temp.-High Press. 7 (1975), 555
- /Kary66/ S.V. Karyagin, Sov. Phys. 8 (1966), 391
- /LaBö73/ Landolt-Börnstein, VI. Aufl., Lösungs-
gleichgewichte Ib
- /Máck75/ M. Máckowiak, Nuovo Cim. 29B (1975), 207
- /MaEh61/ S. Margulies, J.R. Ehrman, Nucl. Instr.
Meth. 12 (1961), 131
- /MeMe72/ J. Meunier-Piret, M. van Meerssche,
Acta Cryst. B28 (1972), 2329
- /NaKR75/ D.L. Nagy, K. Kulcsár, G. Ritter,
H. Spiering, H. Vogel, R. Zimmermann,
I. Dézsi, M. Pardavi-Horváth,
J. Phys. Chem. Solids 36 (1975), 759
- /NaVS79/ D.L. Nagy, H. Vogel, H. Spiering,
J. Balogh, I. Dézsi, Proc. Conf. Mössbauer
Spectroscopy, Portorož (Jugosl.) 1979
- /Paur77/ J. Paureau, J. Phys. E (GB) 10 (1977), 1093
- /PeGr59/ B.R. Penfold, J.A. Grigor, Acta Cryst. 12
(1950), 850

- /PeTa60/ B.R. Penfold, M.R. Taylor, Acta Cryst. 13
(1960), 953
- /PiFr61/ R.D. Pierce, S.A. Friedberg, J. Appl. Phys.
32 (1961), 66S
- /PiGu72/ G.D. Pitt, D.A. Gunn, High Temp.-High Press.
4 (1972), 353
- Pitt77 G.D. Pitt, Contemp. Phys. 18 (1977), 137
- /Pryc50/ M.H.L. Pryce, Proc. Phys. Soc. (London)
A63 (1950), 25
- /RaFr72/ C.A. Raquet, S.A. Friedberg, Phys.Rev.B6
(1972), 4301
- /ScFr64/ J.T. Schriempf, S.A. Friedberg,
Phys.Rev. 136 (1964), A518
- /Schu79/ P. Schuster, Zulassungsarbeit, Erlangen 1979
- /Shin77/ M. Shinohara, J. Phys. Soc. Japan 42
(1977), 64
- /Sieb73/ W. Siebke, Diplomarbeit, Erlangen 1973
- /SiHS73/ W. Siebke, S. Hösl, H. Spiering, G. Ritter,
Proc. Conf. Mössb. Spectroscopy,
Bratislava 1973, 176
- /SpDN76/ H. Spiering, I. Dézsi, D.L. Nagy,
J. de Phys.-Coll. 37 (1976), C6-571
- /SpHV78/ H. Spiering, S. Hösl, H. Vogel,
phys.stat.sol.(b) 85 (1978), 87
- /Spie77a/ H. Spiering, Hyperfine Interactions 3
(1977), 213
- /Spie77b/ H. Spiering, Hyperfine Interactions 3
(1977), 37
- /Spie78/ H. Spiering, Habilitationsschrift,
Erlangen 1978

- /SpNz76/ H. Spiering, D.L. Nagy, R. Zimmermann,
J. de Phys.-Coll. 37 (1976), C6-231
- /SpVo77/ H. Spiering, H. Vogel, Hyperfine Inter-
actions 3 (1977), 221
- /SpWi78/ H. Spiering, R. Witzgall, Hyperfine
Interactions 5 (1978), 265
- /StPa76/ G.N. Stepanov, V.N. Panyushkin,
High Temp.-High Press. (GB) 8 (1976), 680
- /StPa77/ G.N. Stepanov, V.N. Panyushkin,
Instr. & Exp. Techn. (USA) 19 (1977), 1198
- /Tree51/ R.E. Trees, Phys.Rev. 82 (1951), 683
- /UrFl71/ M.C.D. Ure, P.A. Flinn, Mössb. Effect
Methodology (Ed. I. Gruverman) 7 (1971), 245
- /Uryu64/ N. Uryû, Phys. Rev. 136 (1964), A527
- /VeHK72/ J.J. Verbist, W.C. Hamilton, T.F. Koetzle,
M.S. Lehmann, J. Chem. Phys. 56 (1972), 3257
- /Voge75/ H. Vogel, Diplomarbeit, Erlangen 1975
- /VoSI78/ H. Vogel, H. Spiering, W. Irler, U. Volland,
G. Ritter, Proc. Conf. Mössb. Spectroscopy,
Kyoto (Japan) 1978 und
J. de Phys. (Coll.) 40 (1979), C2-676
- /VoSp76/ H. Vogel, H. Spiering, Chem. Phys. Lett. 44
(1976), 266
- /VoSp78/ H. Vogel, H. Spiering, Workshop on Chem.
Applic. of Mössb. Spectroscopy,
Seeheim (Bergstr.) 1978
- /VoSS77/ H. Vogel, H. Spiering, W. Siebke, S. Hösl,
Proc. Conf. Mössb. Spectroscopy, Bukarest 1977
- /Wege64/ H. Wegener, Der Mössbauereffekt und seine
Anwendung in Physik und Chemie,
BI, Mannheim 1964

- /WiBr75/ J.M. Williams, J.S. Brooks, Nucl. Instr.
Meth. 128 (1975), 363
- /Wort76/ G. Wortmann, private Diskussion
- /Zimm71/ R. Zimmermann, Diplomarbeit, Erlangen 1971
- /Zimm73/ R. Zimmermann, Dissertation, Erlangen 1973
- /ZiSR74/ R. Zimmermann, H. Spiering, G. Ritter,
Chem.Phys. 4 (1974), 133

Herrn Prof. Dr. H. Wegener danke ich für die Möglichkeit zur Ausführung dieser Arbeit an seinem Institut und für seine kritische Diskussionsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. G. Ritter bin ich für seine große Hilfsbereitschaft bei der Durchführung der Experimente zu Dank verpflichtet, sowie für das angenehme diskussionsfördernde Arbeitsklima in seiner Gruppe.

Besonders danken möchte ich Herrn Dr. H. Spiering. Sein kritisches uneigennütziges Interesse hat den Fortgang dieser Arbeit positiv beeinflusst. Er hat in ungezählten Diskussionen zur Klärung wesentlicher Punkte mit beigetragen.

Für ständige Hilfs- und Diskussionsbereitschaft während unserer gemeinsamen Promotionszeit danke ich meinen Kollegen Dipl.-Phys. W. Irlner und Dipl.-Phys. U. Volland. Insbesondere mit Letzterem fand so manches erfrischende Streitgespräch über physikalische Probleme statt, woran ich mich gern erinnere.

Mit den Herren Dr. S. Hösl und Dr. W. Siebke konnte ich hilfreiche Gespräche während der Anfangsphase dieser Arbeit führen.

Herrn Dr. G. Wortmann (TU München) danke ich für wertvolle Diskussionen über die Problematik der Druckexperimente.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat finanzielle Mittel bereitgestellt. Das Regionale Rechenzentrum Erlangen ermöglichte die Ausführung von Auswertarbeiten am TR 440.

L e b e n s l a u f

Helmuth V o g e l

- 22.5.1950 geboren in Rothenburg o.d. Tbr.
Eltern: Friedrich Vogel u. Ehefrau Emma geb.Wendler
- 1956 - 60 Volksschule Steinach/Ens b. Rothenburg
- 1960 - 69 Reichsstadt-Gymnasium Rothenburg
- Juni 1969 Abitur
- ab WS 1969/70 Studium an der Univ. Erlangen-Nürnberg
- Okt. 1971 Diplom-Vorprüfung Physik
- WS 1972/73 Wechsel an die Univ. Göttingen
- April 1973 Rückkehr an die Univ. Erlangen
Beginn der Diplomarbeit bei Prof. Wegener
- Mai 1975 Diplom-Hauptprüfung Physik
- ab Sept. 1975 Stipendium nach Graduiertenförderung, danach
Anstellung als wissenschaftl. Mitarbeiter am
Physikalischen Institut der Univ. Erlangen
- 1.4.-31.7.1977 Forschungsaufenthalt am Institut f. Chemische
Physik der Akad. d. Wiss. d. UdSSR, Moskau
- Mai-Sept.1978 Forschungsaufenthalt am Deutschen Elektronen-
Synchrotron DESY, Hamburg
- Okt.-Nov.1978 Forschungsaufenthalt am Zentralforschungsinstitut
Physik der Ungar. Akad. d. Wiss., Budapest
- Erlangen, den 18.5.1979

